



НАУЧНАЯ ШКОЛА АКАДЕМИКА В.И. МИНКИНА

Юбилейный выпуск



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**НАУЧНАЯ ШКОЛА
АКАДЕМИКА
В. И. МИНКИНА**

Юбилейный выпуск

Ростов-на-Дону
Издательство Южного федерального университета
2010

УДК 54
ББК 24
Н 34

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Южного федерального университета*

Рецензент:

*ученый секретарь диссертационного совета по химическим наукам,
доктор химических наук Морковник А. С.*

*Сборник подготовлен и издан в рамках национального проекта
«Образование» по «Программе развития федерального государственного
образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Южный федеральный университет» на 2007–2010 годы»*

Н 34 **Научная школа академика В. И. Минкина:** юбилейный выпуск / сост.
В. А. Брень, А. Д. Гарновский, Г. А. Душенко. – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ,
2010. – 360 с.

ISBN 978-5-9275-0679-8

Сборник научных статей посвящен 75-летию действительного члена Российской Академии наук, доктора химических наук, профессора, директора научно-исследовательского института физической и органической химии, заведующего кафедрой химии природных и высокомолекулярных соединений химического факультета Южного федерального университета и научного руководителя отдела физической и органической химии Южного научного центра РАН **Владимира Исааковича Минкина**.

Представлены основные аспекты научной деятельности В. И. Минкина, включающие молекулярные перегруппировки, стереодинамику, таутомерию и фотохромизм, квантовую химию органических и координационных соединений. Включены личные воспоминания сотрудников НИИ ФОХ и химфака ЮФУ (РГУ), которые работают с юбилеем несколько десятков лет.

В сборнике приведен список научных трудов В. И. Минкина за 2004–2009 гг. и индексы цитирования, свидетельствующие о выдающемся вкладе ростовского академика в развитие мировой химической науки.

ISBN 978-5-9275-0679-1

УДК 54
ББК 24

© Коллектив авторов, 2010
© Южный федеральный университет, 2010
© Оформление. Макет. Издательство
Южного федерального университета, 2010



Коллектив авторов:

Алдошин С. М.	Межерицкий В. В.
Брень В. А.	Метелица А. В.
Бурлов А. С.	Милов А. А.
Васильченко И. С.	Миняев Р. М.
Гарновский А. Д.	Михайлов И. Е.
Гарновский Д. А.	Моргунов Р. Б.
Грибанова Т. Н.	Пожарский А. Ф.
Дубоносов А. Д.	Стариков А. Г.
Душенко Г. А.	Ураев А. И.
Коган В. А.	Цуканов А. В.
Луков В. В.	Чернышев А. В.
Лукьянов Б. С.	

АКАДЕМИК ВЛАДИМИР ИСААКОВИЧ МИНКИН

1957 – окончил химический факультет Ростовского государственного университета.

1959 – защита диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

1966 – защита диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук.

1967 – профессор кафедры химии природных и высокомолекулярных соединений РГУ, с 2005 г. заведующий кафедрой.

1981 – **настоящее время** – директор НИИ физической и органической химии РГУ, с 2007 г. НИИ ФОХ ЮФУ.

1990 – член-корреспондент Российской академии наук.

1994 – действительный член (академик) Российской Академии наук.

2003 – **настоящее время** – зам. председателя Южного научного центра Российской Академии наук.

Приглашенный профессор / приглашенный ученый:

1973 – Университет Гаваны (Куба).

1980 – Университет Регенсбурга (Германия).

1990 – Страйдклайдский университет (Великобритания).

1993 – Корнельский университет (США).

1998, 2000 – Средиземноморский университет (Марсель, Франция).

1999 – Университет им. В. Гумбольдта (Берлин, Германия).

2006 – Университет Флориды (США) – Таррантовский профессор.

Профессиональные премии, звания, награды:

1976 – научное открытие № 146 (совместно с Ю. А. Ждановым, Л. П. Олехновичем).

1989 – Государственная премия СССР (совместно с А. Д. Гарновским, В. А. Коганом и др.).

1993 – премия им. П. Л. Капицы Королевского общества (Великобритания).

1994 – действительный член (Fellow) Королевского химического общества (Великобритания).

1995 – почетный доктор (honoris causa) Средиземноморского Марсельского университета (Франция), почетный профессор Ростовского университета.

1996 – действительный член (Fellow) Всемирной ассоциации теоретической органической химии.

1999 – премия им. Александра фон Гумбольдта (Германия).

2000 – премия им. А. М. Бутлерова Российской Академии наук.

2003 – премия им. Л. А. Чугаева Российской Академии наук (совместно с А. Д. Гарновским и В. А. Коганом).

2003–2004 – премия фонда поддержки отечественной науки в номинации «Выдающиеся ученые Российской Академии наук».

2005 – почетный доктор Таганрогского радиотехнического университета.

2006 – действительный член Итальянской академии наук Gioennia.

2009 – премия им. А. Н. Несмеянова Российской Академии наук (совместно с И. Д. Садековым).

Научные советы:

Титулярный член комиссии по физической органической химии Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC) – 1992–2003; член научного совета РАН по элементоорганической химии (2001 – наст. время); председатель диссертационного совета ЮФУ по присуждению ученых степеней кандидата и доктора наук (1981 – наст. время).

Членство в редакционных коллегиях РАН и международных периодических изданий:

Advances in Heterocyclic Chemistry; Mendeleev Communications; Успехи химии (Russian Chemical Reviews); Журнал общей химии, Журнал органической химии; Известия Академии наук (химия); Химия героциклических соединений; Химическая физика, Сверхкритические флюиды.

Государственные награды:

2 ордена «Знак Почета», орден Дружбы народов.

С. М. Алдошин

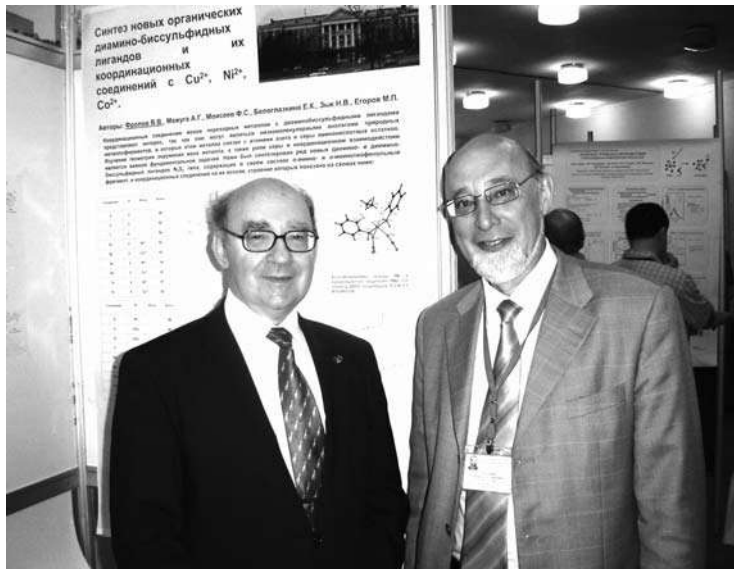
Вице-президент Российской академии наук

ВЛАДИМИР ИСААКОВИЧ МИНКИН, КАКИМ Я ЕГО ЗНАЮ

Впервые я услышал это имя, когда еще только поступал на химический факультет Ростовского государственного университета в 1970 г. и проходил собеседование в общественной приемной комиссии. Его называли среди имен самых уважаемых профессоров РГУ, и оно было окутано романтикой высокой науки. Позже, уже будучи студентом-первокурсником химического факультета, я впервые увидел Владимира Исааковича. Химический факультет в то время располагался в нескольких корпусах на улице Пушкинской; мы вышли во двор в перерыве между лекциями в Большой химической аудитории и кто-то сказал: «Смотрите, Минкин идет!» Мимо нас, направляясь в корпус, в котором находилась кафедра химии природных и высокомолекулярных соединений, прошел невысокий худощавый человек с умным интеллигентным лицом, чуть ироничным взглядом.

Владимир Исаакович пользовался огромным авторитетом на химфаке, и может быть, поэтому кафедра химии природных и высокомолекулярных соединений, где он работал, а впоследствии стал заведующим этой кафедрой, считалась самой престижной на факультете. Распределиться на эту кафедру хотели многие, но отбор туда был очень строгий. Для четверокурсников химического факультета Владимир Исаакович читал лекции по строению вещества. Для меня это был самый любимый курс, да, наверное, не только для меня. Пропускать лекции Минкина считалось просто неприличным. Большая химическая аудитория на его лекциях была заполнена до предела. Он читал их изящно, на

высоком научном уровне, но при этом очень понятно. К сожалению, я не смог прослушать весь курс лекций, так как с 4-го курса перешел на индивидуальный план обучения, чтобы проходить стажировку в Научном центре РАН в Черноголовке, в Отделении Института химической физики. Фактически, полный курс строения вещества я изучал по конспектам моей жены, Марины Эстриной (Алдошиной), но даже по конспектам было ясно, что лекции читались великолепно, очень профессионально. Сдавал я экзамен Владимиру Исааковичу экстерном; я приехал из Черноголовки на короткое время, и для меня было очень важно договориться с Минкиным, чтобы он принял у меня экзамен как можно скорее. Мне удалось «поймать» Владимира Исааковича на лестнице, когда он поднимался на кафедру. Волнуясь, я пытался объяснить ему суть проблемы, а он, доброжелательно выслушав меня, начал задавать мне вопросы. Прямо там, на подоконнике, я стал писать ответы, и он, как опытный педагог, быстро сумел оценить мои знания. Прервав меня, он поставил мне «отлично».



В. И. Минкин (слева), С. М. Алдошин (справа)

С тех пор вся моя научная жизнь так или иначе связана с В. И. Минкиным. У нас много совместных работ. Владимир Исаакович создал в Ростове сильную школу физико-химиков. Я продолжаю учиться у него не только науке, но и мудрости жизни. Я хочу верить, что сейчас нас связывает не только совместная научная работа, но и дружба.

Я уверен, что потенциал В. И. Минкина далеко не исчерпан. Он продолжает генерировать новые оригинальные идеи, превосходно излагая их и в научных статьях, и в пленарных докладах на конференциях.

Свою статью я посвящаю нашему творческому союзу, тем более, что большая часть работ получена нами совместно.

С. М. Алдошин, Р. Б. Моргунов

Институт проблем химической физики
Российской Академии Наук,
142432, Черноголовка, Россия

НА ПУТИ К ФОТОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫМ МАГНИТАМ: ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЙ МАГНЕТИЗМ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСАЛАТОВ

В последние годы внимание исследователей обращено на развитие комбинаторного подхода для создания гибридных полифункциональных материалов, перспективных для практического применения в молекулярной электронике. При таком подходе удастся получить кристаллические материалы, которые объединяют в одной решетке «строительные блоки», ответственные за различные физико-химические свойства: фотохромизм и магнетизм [1–4], фотохромизм и проводимость [5–8], электрические и магнитные свойства [9–11], оптический дихроизм и магнетизм [12,13]. При исследовании взаимного влияния структурных блоков друг на друга, модификации свойств отдельных блоков для придания гибридным материалам новых функций (синергетический эффект) особенно важным является изучение свойств и строение функциональных составляющих таких материалов.

Получение материалов, магнитными свойствами которых можно управлять с помощью света оптического диапазона, может быть достигнуто также созданием таких гибридных фотохромных и магнитных соединений [1–4]. Изменения атомной и электронной структур, происходящие под действием света, могут быть использованы и для обратимого изменения маг-

нитных свойств фотохромных соединений. Если фотоиндуцированные изменения затрагивают лиганды, связывающие два магнитных центра, это может привести к изменению обменного взаимодействия между этими центрами, что в свою очередь повлияет на магнитные свойства образца [14]. Другая идея реализации фотоманитных материалов заключается в совмещении в одной кристаллической решетке фотохромных молекул (спиропиранов SP, спирооксазинов SO) и парамагнитных оксалатных комплексов переходных металлов [15, 16]. Можно ожидать, что изменение структуры и электронного состояния спиропирановых молекул, а также оксалатов переходных металлов под действием света будет способно приводить к изменению кристаллических полей и обменных взаимодействий в таких бифункциональных соединениях, что в конечном итоге может привести к изменению их магнитных свойств. Первые попытки создания подобных материалов продемонстрировали принципиальную возможность наблюдения фотоманитных эффектов в них, однако при этом осталось открытым множество вопросов о механизмах наблюдаемых явлений. В частности, в первых экспериментах не была даже установлена кристаллическая структура полученных соединений, а единственным эффектом влияния света было изменение формы петли гистерезиса при низких температурах [1]. Фотохромные превращения спиропиранов связаны с разрывом связи Cspiro–O и последующей изомеризацией молекулы. Эти процессы требуют большого свободного объема и, как правило, затруднены в кристаллической решетке нейтральных спиропиранов. S. Bernard с сотрудниками [2], а позднее нами [17–19], было обнаружено, что солевые формы спиропиранов SP^+X^- в монокристаллах и микрокристаллических порошках в условиях стационарного облучения проявляют фотоокрашивание, обусловленное образованием плоских открытых мероцианиновых структур. Фотохромные превращения обратимы, монокристаллы солей спиропиранов выдерживают до нескольких десятков циклов превращений без структурных и спектральных изменений. Рентгеноструктурные исследования кристаллов солей SP^+X^- , содержащих положительно заряженный атом N^+ в пиридопирановом фрагменте, показали (рис. 1), что в них индолиновые части катионов SP^+ упакованы в стопки, а ответственные за фотохромные превращения пирановые части SP^+ расположены вместе с анионами X^- в межстопочном пространстве, обеспечивающем возможность изомеризации молекул даже в условиях кристаллической упаковки.

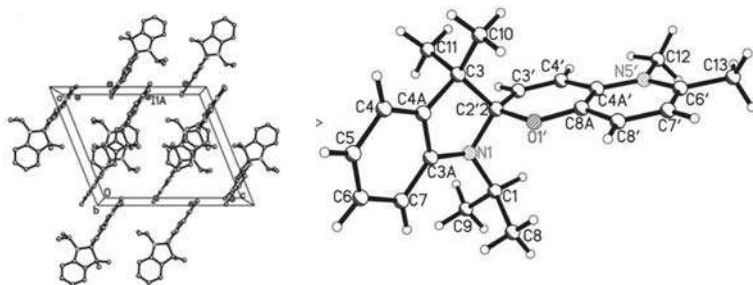


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры и молекулярная структура соли Sp^+X^-

На основе таких структурных катионных блоков в сочетании с анионными сетками биметаллических оксалатов впервые S. Bernard с сотрудниками, а затем нами, были получены фотохромные магнетики [1–4]. Такие биметаллические соединения получают через промежуточную монометаллическую соль соответствующих катионов спиропирана (схема 1).

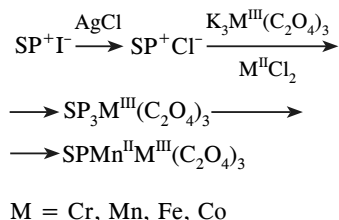


Схема 1

Потому в обзоре вначале рассматриваются строение и свойства солей монометаллических, а затем биметаллических оксалатов.

1. Фотохромные магниты на основе солей спиропиранов и монометаллических оксалатов

Методом рентгеноструктурного анализа установлено [20], что кристаллическая структура парамагнитного соединения $Sp_3Cr(C_2O_4)_3$ имеет тригональную сингонию (пространственная группа $P(-3)$, $Z=2$).

На один анион $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ в кристаллической структуре приходится три катиона Sp^+ (рис. 2).

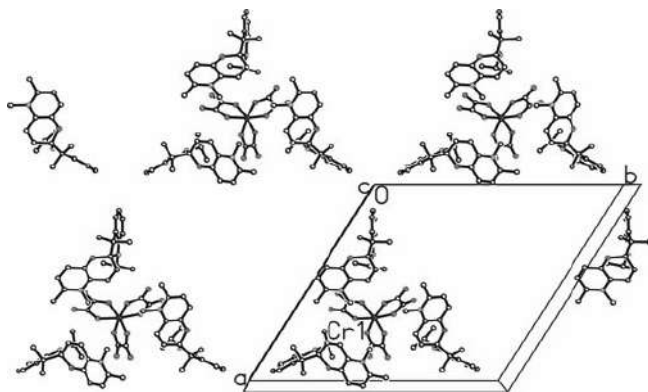


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

Одна элементарная ячейка включает в себя две таких нейтральных единицы, связанные между собой центром инверсии. Ионы Cr^{3+} в анионе $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ располагаются в центре октаэдров на осях третьего порядка. Таким образом, кристалл состоит из двух подрешеток: оксалаты хрома и разделяющие их ионы спиропиранов. В [20, 21] нами было показано, что под действием света в кристаллах соединения $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ меняется формально определенная температура Вейса, но остались непонятными механизмы влияния света на этот параметр, который должен быть близок к нулю в парамагнитных кристаллах. Можно было бы ожидать, что вызванное светом фотораскрытие пирановых циклов спиропиранов и изменение их геометрии вызывает изменение расстояния между парамагнитными центрами Cr^{3+} и очень слабые изменения магнитного момента образца, обнаруживаемые только при низких температурах. Однако $\text{Cr}^{3+} \dots \text{Cr}^{3+}$ расстояния в кристаллической структуре превышают 12 \AA , что делает маловероятным прямой магнитный обмен между парамагнитными центрами. Косвенный обмен через молекулы лигандов так же невозможен. С другой стороны, электронные переходы между различными центрами способны привести к перезарядке катионов спиропиранов и анионов оксалатных комплексов хрома и изменению их спина

и магнитного момента образца. Поэтому параметр, формально определенный как температура Вейса [20, 21], вероятнее всего, характеризует не обменные взаимодействия, а является следствием температурной зависимости концентрации парамагнитных центров различной природы. Мы будем называть его в дальнейшем формально определенной температурой Вейса.

Установлено [20–22], что до облучения светом значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 3,1 \mu_B$ постоянно в диапазоне 230–290 К. При понижении температуры от 230 до 15 К μ_{eff} плавно возрастает, а ниже 15 К наблюдается резкое увеличение μ_{eff} (зависимость 1 на рис. 3). После облучения кристаллов УФ-светом с максимумом интенсивности при 350 нм зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ сильно изменяется (зависимость 2 на рис. 3). При высоких температурах величина μ_{eff} становится равной $3,91 \mu_B$. При понижении температуры от 290 до 15 К наблюдается уменьшение μ_{eff} до $3,5 \mu_B$.

В интервале от 15 до 6 К наблюдается резкий рост μ_{eff} , а ниже 6 К μ_{eff} вновь уменьшается. Таким образом, наиболее сильное влияние света наблюдается при высоких температурах, в то время как УФ-облучение кристаллов практически не влияет на эффективный магнитный момент при низких ($T < 15$ К) температурах.

Зависимости обратного магнитного момента образца M^{-1} от температуры до и после облучения УФ-светом показаны на рис. 4. К линейным высокотемпературным частям зависимостей $M^{-1}(T)$ проведены касательные, которые отсекают на оси температур отрезки $T_{0 \text{ dark}} = 25$ К до облучения и $T_{0 \text{ light}} = -25$ К после облучения. Таким образом, под действием УФ-света в кристаллах меняется знак температуры Вейсса.

Согласно данным РСА, основную часть парамагнитных частиц в идеальном кристалле должны составлять ионы Cr^{3+} , которые в оксалатных комплексах обычно находятся в состоянии $3d^3$ со спином $3/2$. Однако из наших экспериментальных данных следует, что в исходном (не подвергавшемся облучению) образце при высоких температурах значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 3,1 \mu_B$ находится между значениями эффективного момента частиц со спином 1 ($\mu_{\text{eff}} = 2,8 \mu_B$) и частиц со спином $3/2$ ($\mu_{\text{eff}} = 3,9 \mu_B$). Поскольку вклад орбитального магнитного момента ионов Cr^{3+} в эффективный магнитный момент образца весьма мал [23], сильное отклонение μ_{eff} от значения μ_B при комнатной температуре (см. рис. 2) нельзя объяснить примесью ор-

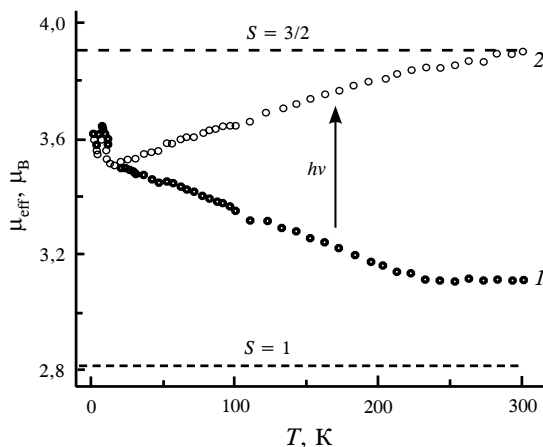


Рис. 3. Температурные зависимости эффективного магнитного момента порошкового образца $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{OX})_3$ в постоянном магнитном поле 1 кОе: 1 – до облучения, 2 – после облучения УФ-светом (с максимумом излучения при длине волны 350 nm). Штриховыми линиями показаны расчетные значения эффективного магнитного момента в модели парамагнитных образцов со спинами 3/2 и 1

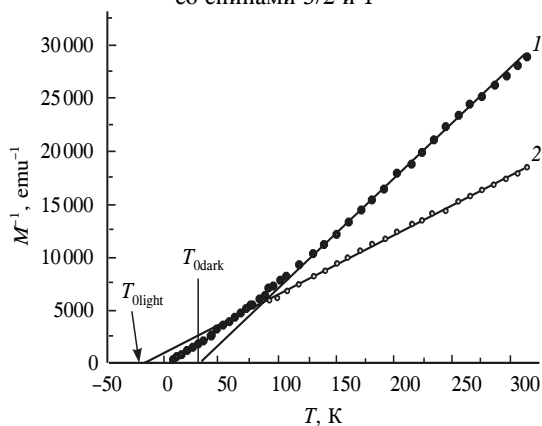


Рис. 4. Зависимости обратного магнитного момента M^{-1} образца $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{OX})_3$ от температуры в магнитном поле 1 кОе: 1 – до облучения, 2 – после облучения УФ-светом

битального момента. Также это отклонение не может быть объяснено наличием дополнительных парамагнитных частиц (дефекты, молекулы спиропиранов с отличным от нуля спином и др.), так как наличие «неучтенных» частиц с отличным от нуля спином может привести только к увеличению эффективного магнитного момента. Следовательно, вместо частиц Cr^{3+} ($S = 3/2$) в образце имеются частицы с меньшим спином. Трудно ожидать, что такими частицами могут быть ионы Cr^{5+} со спином $S = 1/2$, поскольку энергия их образования чрезвычайно высока. Более вероятно, что такими частицами являются ионы Cr^{4+} ($3d^2$, $S = 1$). Ионы Cr^{4+} в кристаллической решетке являются метастабильными дефектами, которые образуются в процессе роста и часто встречаются в кристаллах диэлектриков [24] и полупроводников [25,26] в виде дефектов, возбужденных светом или нагревом, и возникающих из исходных ионов Cr^{3+} . Таким образом, наиболее вероятной причиной значительного отклонения эффективного магнитного момента от значения, характерного для частиц со спином $3/2$, может быть пребывание части ионов хрома в метастабильном состоянии Cr^{4+} , а не в состоянии Cr^{3+} .

Увеличение эффективного магнитного момента μ_{eff} под действием света может быть вызвано увеличением количества парамагнитных частиц. Такими парамагнитными частицами могут быть радиационные дефекты с отличным от нуля спином, образующиеся на спиропиранах и оксалатах под действием света. Но эта причина представляется нам маловероятной, так как для наблюдаемого в эксперименте увеличения μ_{eff} количество дефектов должно быть сравнимо по порядку величины с количеством хрома. Это также подтверждается и тем, что интегральная интенсивность ($\sim \Delta N_{\text{pp}}^2 I$, где ΔN_{pp} – ширина линии ЭПР, I – амплитуда линии спектра ЭПР) линии 9 [22], которая соответствует возникающим под действием света дефектам (рис. 5), гораздо меньше интегральной интенсивности линий 1–8, соответствующих ионам Cr^{3+} . Таким образом, количество образующихся дефектов гораздо меньше количества ионов Cr^{3+} . Другой возможной причиной увеличения эффективного магнитного момента может быть увеличение суммарного спина уже имеющихся в кристалле парамагнитных метастабильных частиц Cr^{4+} путем присоединения к ним электрона, возбужденного светом в зону проводимости (рис. 6, а). Электроны, находящиеся в зоне проводимости, захватываются ионами Cr^{4+} ($S = 1$), которые переходят в ионы Cr^{3+} ($S = 3/2$).

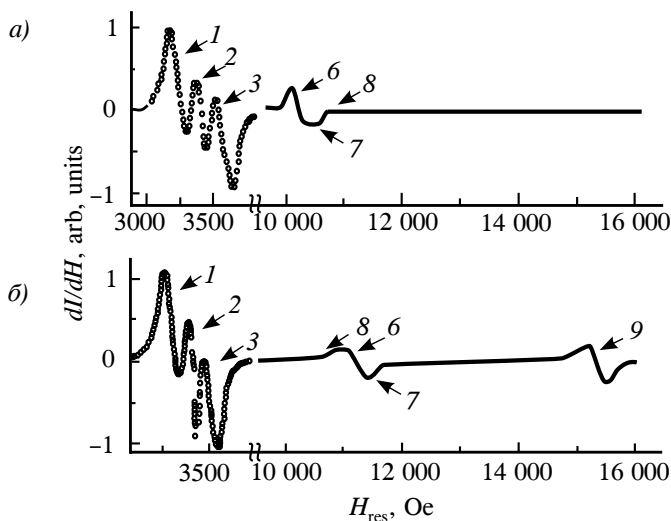


Рис. 5. Спектр ЭПР до (а) и после (б) облучения. Угол θ между направлением постоянного магнитного поля и осью кристалла с равен 0°

Возможность существования ионов Cr^{4+} и изменения их количества под действием света в диэлектрических кристаллах была подтверждена методом ЭПР на примере Al_2O_3 [24]. Количество ионов Cr^{4+} в кристалле было искусственно увеличено путем замещения ионов O^{2-} на ионы N^{3-} , что приводило к компенсации заряда. Соотношение ионов Cr^{3+} и Cr^{4+} оценивалось по интенсивности соответствующих им линий спектра ЭПР. Там же было показано, что освещение в течение нескольких минут ртутной лампой ($h\nu \approx 3 \text{ eV}$) кристалла Al_2O_3 , содержащего ионы Cr^{4+} , переводит практически все ионы Cr^{4+} в ионы Cr^{3+} . Таким образом, установлена возможность изменения зарядового состояния ионов Cr^{4+} на Cr^{3+} под действием света, связанная с переносом заряда в диэлектрике. Аналогичная ситуация может иметь место и в случае нашего соединения.

Можно предложить следующую схему процессов [22], которая следует из зависимостей $\mu_{\text{eff}}(T)$. Под действием термических флуктуаций происходит ионизация ионов Cr^{3+} ($S = 3/2$) до ионов Cr^{4+} ($S = 1$), которые образуют примесные уровни вблизи потолка валентной зоны (рис. 6, а).

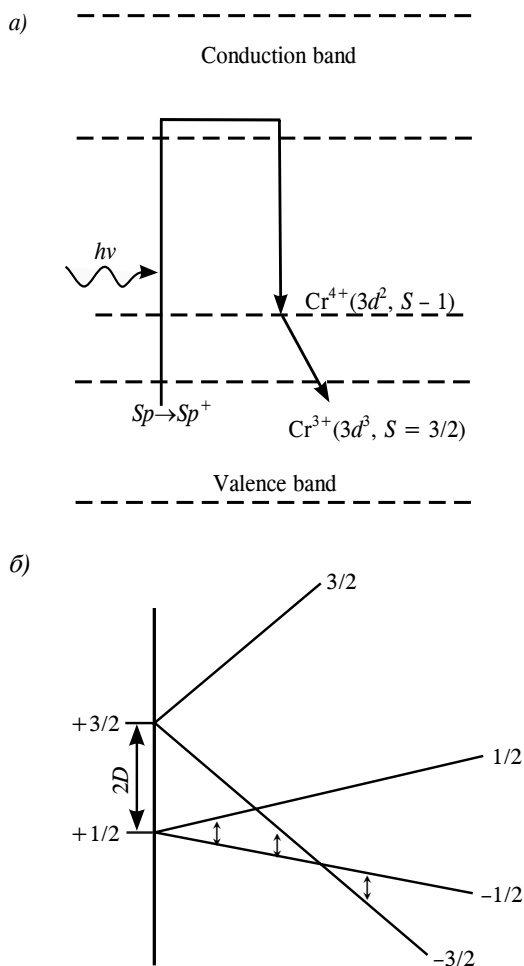
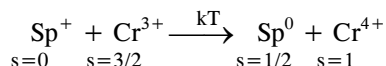


Рис. 6. Возможное расположение (а) энергетических уровней ионов Cr^{3+} и Cr^{4+} в зонной схеме кристалла; расщепление спиновых (б) уровней иона Cr^{3+} в кристаллическом и внешнем магнитных полях ($E \ll D$). Вертикальными стрелками показаны переходы, наблюдавшиеся в эксперименте

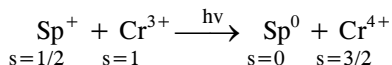
Свободный электрон будет захватываться положительно заряженной молекулой спиропирана Sp^+ ($S = 0$) с образованием электронейтральной парамагнитной Sp^0 молекулы ($S = 1/2$).



Эффективный магнитный момент пары (Sp^0 ; Cr^{4+}) составляет $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{2,8^2 + 1,7^2} = 3,3 \mu_B$, а эффективный магнитный момент пары ионов

(Sp^+ ; Cr^{3+}) равен $\mu_{\text{eff}} = 3,9 \mu_B$. Одновременно будет происходить и процесс рекомбинации. При постоянной температуре ионы Cr^{3+} и Cr^{4+} , молекулы Sp^0 и Sp^+ будут находиться в состоянии динамического равновесия. С повышением температуры количество пар (Sp^0 ; Cr^{4+}) будет увеличиваться, что приведет к уменьшению эффективного магнитного момента образца до $3,3 \mu_B$. Понижение температуры, напротив, приведет к возрастанию количества равновесных пар (Sp^+ ; Cr^{3+}) и увеличению эффективного магнитного момента до $3,9 \mu_B$. Таким образом, термостимулированный процесс переноса заряда между ионами хрома Cr^{3+} , Cr^{4+} и молекулами спиропиранов Sp^0 , Sp^+ объясняет температурную зависимость эффективного магнитного момента $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (см. рис. 3).

Перенос заряда между ионами хрома и молекулами спиропиранов объясняет и действие света на эффективный магнитный момент $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Под действием света происходит ионизация электронейтральной молекулы спиропирана Sp^0 ($s = 1/2$) до Sp^+ ($S = 0$) путем перехода электрона в зону проводимости и его последующей рекомбинации с ионами Cr^{4+} (см. рис. 6, а), превращающихся при этом в Cr^{3+} .



Таким образом, под действием света происходит возрастание количества пар ионов (Sp^+ ; Cr^{3+}) и увеличение эффективного магнитного момента образца. При этом кристалл из долгоживущего метастабильного состояния, созданного при выращивании, переходит в равновесное состояние с минимальной свободной энергией. Если температура мала и тер-

мовозбужденные состояния Sp_0 отсутствуют, свет не меняет магнитного момента в полном соответствии с экспериментальными данными.

Теперь оценим влияние различных факторов на температуру Вейса. Вклад в величину температуры Вейса T_0 могут давать обменное, диполь-дипольное взаимодействие, а также расщепление спиновых уровней в кристаллическом поле из-за спин-орбитального взаимодействия.

Молярная магнитная восприимчивость монокристалла, содержащего парамагнитные ионы в аксиальном поле лигандов с параметром расщепления спиновых уровней D в основном состоянии $4A^2$ иона Cr^{3+} описывается выражениями (1), (2) [27]

$$\chi_{\parallel} = \frac{N_A g_{\parallel}^2 \mu_B^2}{4kT} \left[\frac{1 + 9 \exp(-2D/kT)}{1 + \exp(-2D/kT)} \right], \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\perp} = & \left(N_A g_{\perp}^2 \mu_B^2 4kT \right) \left[1 + \exp(-2D/kT) \right]^{-1} + \\ & + \left(3N_A g_{\perp}^2 \mu_B^2 4kT \right) \tanh(D/kT), \end{aligned} \quad (2)$$

где χ_{\parallel} и χ_{\perp} – магнитная восприимчивость в плоскости симметрии и в направлении, перпендикулярном плоскости симметрии; N_A – число Авогадро; g_{\parallel} и g_{\perp} – значения g-фактора в плоскости симметрии и в направлении, перпендикулярном плоскости симметрии; μ_B – магнетон Бора; k – постоянная Больцмана; T – температура. Для порошкообразного образца магнитная восприимчивость может быть найдена как среднее значение выражений (1) и (2)

$$\chi = \frac{2\chi_{\parallel} + \chi_{\perp}}{3}. \quad (3)$$

Значение параметра расщепления спиновых уровней в монокристалле D определено методом ЭПР [22] и равно $0,619 \text{ cm}^{-1}$. Это значение D было использовано в выражениях (1)–(3), что позволило рассчитать вклад кристаллического поля в температуру Вейса, равный $0,6 \text{ K}$. Получается, что температура Вейса, обусловленная влиянием кристаллического поля, гораздо меньше полученных на опыте значений $T_0 \text{ dark} = 25$ и $T_0 \text{ light} = -25$, т. е. наличие температуры Вейса не может быть объяснено действием кристаллического поля.

Теперь оценим вклад диполь-дипольного взаимодействия в температуру Вейса. Энергия дипольного взаимодействия может быть рассчитана как [28]

$$\frac{E_{\text{dip}}}{k} = \frac{(g\mu_B S)^2}{kV}, \quad (4)$$

где V – объем элементарной ячейки, равный $2,23 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$. Согласно выражению (4), энергия дипольного взаимодействия составляет 25 мК, т. е. диполь-дипольное взаимодействие ионов хрома также не может объяснить экспериментальные значения температуры Вейсса.

Согласно данным о кристаллической структуре исследуемого соединения, расстояние между ионами хрома составляет 12,8 Å. Это означает, что прямое обменное взаимодействие между спинами оксалатов хрома также весьма мало и не может объяснить наблюдаемого нами значения T_0 . Косвенное обменное взаимодействие также не может объяснить ненулевую температуру Вейса, так как между молекулами спиропиранов и молекулами Cr^{3+} -оксалата не существует ковалентных химических связей, способных передавать обменное взаимодействие. Таким образом, обменное, диполь-дипольное и спин-орбитальное взаимодействия не могут объяснить экспериментально полученное значение $T_0^{\text{dark}} = 25 \text{ К}$ до облучения и $T_0^{\text{light}} = -25 \text{ К}$ после облучения (см. рис. 4).

Таким образом, наличие температуры Вейса и смена ее знака при освещении обусловлены другой причиной. Например, термоактивированными переходами электронов между примесными уровнями, расположенными в запрещенной зоне, и зоной проводимости. Косвенным подтверждением этого предположения служит тот факт, что при низких температурах ($T < 15 \text{ К}$) температурные зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} облученного и необлученного образцов практически одинаковы (см. рис. 3).

При $T < 15 \text{ К}$ заняты нижние электронные уровни, «не чувствительные» к действию света. При температуре $T > 15 \text{ К}$ под действием термического возбуждения начинается заселение энергетических уровней, концентрация которых может изменяться под действием света. При изменении температуры происходит перераспределение заряда и изменение соотношения числа низкоспиновых (Cr^{4+} , $S = 1$) и высокоспиновых (Cr^{3+} , $S = 3/2$) состояний. Влияние температуры на количество ионов

Cr^{4+} было обнаружено и в работе [24], в которой отжиг в атмосфере кислорода переводил практически полностью ионы Cr^{3+} в Cr^{4+} .

Таким образом, обнаружено влияние УФ-света на эффективный магнитный момент, константу Вейса и спектры ЭПР в кристаллах $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Проведенный анализ показывает, что помимо ожидаемых ионов Cr^{3+} ($S=3/2$) в изученной кристаллической структуре присутствуют замещающие их частицы Cr^{4+} со спином $S=1$. УФ-свет способствует необратимому превращению этих низкоспиновых частиц в ионы Cr^{3+} . Полученное экспериментально абсолютное значение температуры Вейсса 25 К не может быть объяснено диполь-дипольным, спин-орбитальным или обменным взаимодействием. Наиболее вероятной причиной существования температуры Вейсса и смены ее знака под действием света является термически или фотостимулированное перераспределение электронов между энергетическими уровнями ионов Cr^{3+} , Cr^{4+} и молекул спиропиранов.

На основе изученного нами ранее катиона (схема 2) спиро(1,3,3,7'-тетраметил-индолино-2,3'-3H-пирано[3,2-f]хинолиния) (SP^+), содержащего пиридиновый цикл, аннелированный не к пирановому, а к бензопирановому фрагменту, нам удалось получить парамагнитную соль, в которой катион находится в открытой MC форме, $\text{MC}_3\text{Cr}(\text{ox})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [29]:

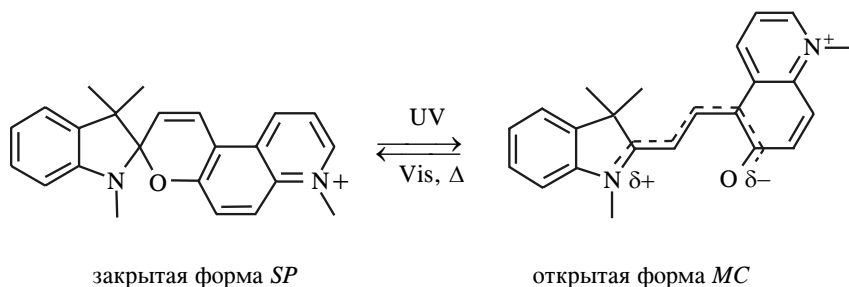


Схема 2

Исследованы строение и магнитные свойства синтезированного комплекса. Независимая часть структуры включает три катиона MC^+ А, В и С, анион $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ и 13 молекул воды. Кристаллическую структуру

комплекса можно представить состоящей из двух условных слоев, чередующихся вдоль оси a : катионного и анионного (рис. 7).

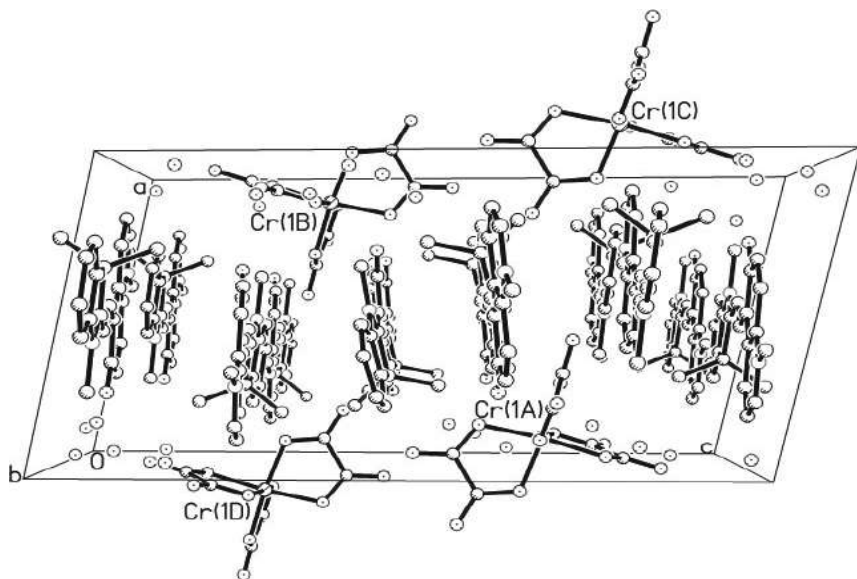


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры $\text{MCr}_3\text{Cr}(\text{OX})_3$ на плоскость (ac)

В катионном слое три молекулы MC^+ А, В и С расположены практически параллельно друг другу (рис. 8). Угол между индолиновыми фрагментами соседних катионов $19,6^\circ$ (катионы А и В), $2,9^\circ$ (В и С). Два независимых катиона А и В образуют ассоциат по типу «голова к хвосту». Размножаясь центром инверсии, ассоциаты АВ образуют блоки с последовательностью катионов $\text{BA} \dots \text{A}'\text{B}'$ (см. рис. 8), построенные по типу «голова к голове, хвост к хвосту». Третий независимый катион С также размножением центром инверсии образует блок CC' по типу «голова к голове, хвост к хвосту». Таким образом, блоки $\text{BAA}'\text{B}'$ и CC' , чередуясь вдоль оси c , образуют стопку с последовательностью катионов $\dots \text{CC}' \dots \text{BA} \dots \text{A}'\text{B}' \dots \text{CC}' \dots$. В стопке отсутствуют сокращенные межмолекулярные контакты меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Стопки, размножаясь трансляцией вдоль оси b , составляют катионный слой.

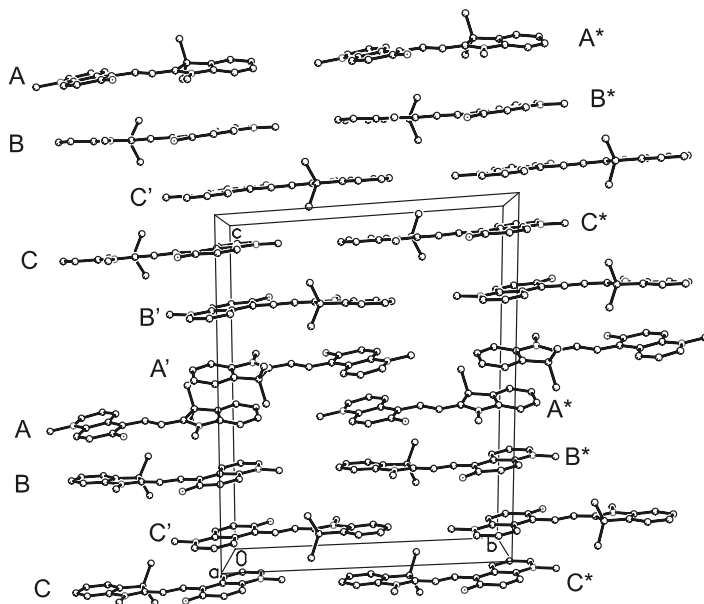


Рис. 8. Проекция катионного слоя кристаллической структуры $\text{Mn}_3\text{Cr}(\text{ox})_3$ на плоскость (bc)

Второй слой – анионный (рис. 9), построен из трис(оксалато)хроматных анионов и молекул воды. Межатомные расстояния и углы в хромоксаладном комплексе соответствуют стандартным значениям. Окружение атома хрома образует искаженный октаэдр, расстояния Cr—O лежат в интервале 1,955(3)–1,979(4) Å, среднее значение 1,96 Å; отклонение углов O—Cr—O от 90° составляет 2–8°. Молекулы воды с концевыми карбонильными атомами кислорода аниона и между собой образуют водородные связи.

Были проведены фотохимические исследования соли $\text{Mn}_3\text{Cr}(\text{ox})_3$ в кристаллическом состоянии на тонкослойных образцах, приготовленных из растертых монокристаллов. В спектре поглощения образца присутствует широкая полоса в видимой области с двумя выраженными максимумами 550 и 626 нм, отвечающая поглощению открытой формы спиропирана. Облучение зеленым светом (530 нм) не вызывает изменений в спектре. Можно заключить, что в кристаллическом состоянии

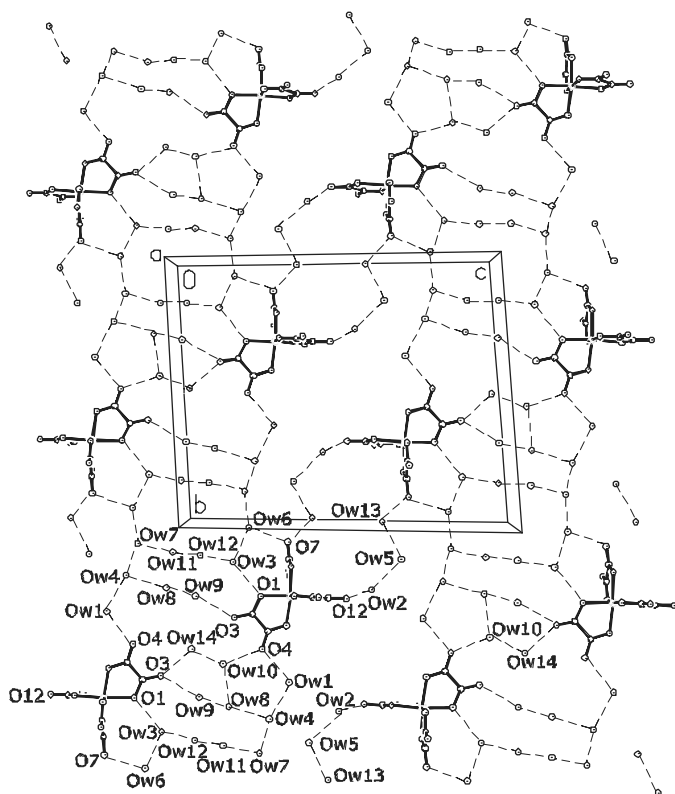


Рис. 9. Фрагмент анионного слоя кристаллической структуры $\text{Mn}_3\text{Cr}(\text{OX})_3$. Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные водородные связи

данное соединение не проявляет фотохромных свойств, характерных для солей спиропиранов, т. е. достаточно плотная упаковка в катионном слое не позволяет открытой форме изомеризоваться в закрытую форму.

Установлено, что в диапазоне температур 300–230 К до облучения светом образец имеет постоянный эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = 4 \mu_B$, близкий к теоретическому значению $\mu_{\text{eff}} = g(S(S+1))^{1/2} = 3,87 \mu_B$, рассчитанному для системы изолированных парамагнитных ионов Cr^{3+} : спин $S = 3/2$ и g -фактор $g = 2$ (рис. 10). Далее в темпера-

турном диапазоне 220 – 14 К μ_{eff} плавно убывает до $3,5 \mu_B$. Ниже 14 К наблюдается излом зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ и резкое возрастание μ_{eff} до $3,7 \mu_B$ при $T = 2$ К.

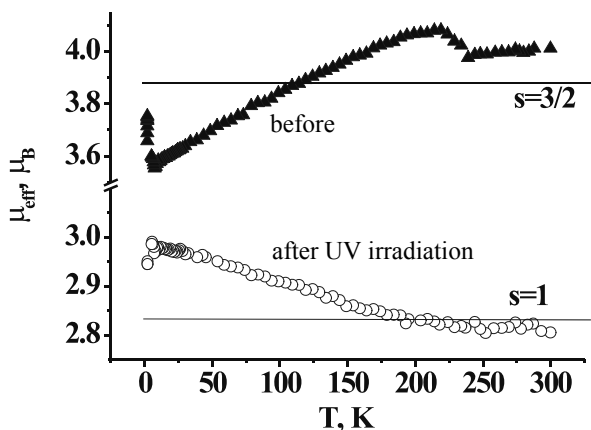


Рис. 10. Температурные зависимости эффективного магнитного момента образца μ_{eff} , выраженного в магнетонах Бора μ_B , до и после облучения УФ светом. Горизонтальными линиями показаны расчетные значения эффективного магнитного момента для парамагнитного образца, состоящего из частиц со спинами 1 и $3/2$

После облучения кристаллов УФ светом (355 нм) зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ сильно изменяется (см. рис. 10). При высоких температурах 300–230 К величина μ_{eff} становится равной $2,83 \mu_B$, что характерно для парамагнитного образца, состоящего из частиц со спином $S = 1$. При дальнейшем понижении температуры до 14 К наблюдается рост μ_{eff} до $3 \mu_B$ и ниже 14 К происходит резкое уменьшение μ_{eff} .

Анализ зависимости обратного магнитного момента образца M^{-1} от температуры T (рис. 11) позволяет путем экстраполяции высокотемпературной части зависимости к области $M^{-1} = 0$ установить постоянную Вейса Θ в выражении Кюри–Вейса $M = C/(T - \Theta)$. До облучения $\Theta = -7$ К, а после облучения эта величина меняет знак $\Theta = +7$ К. То есть под действием облучения происходит смена антиферромагнитных обменных корреляций спинов на ферромагнитные.

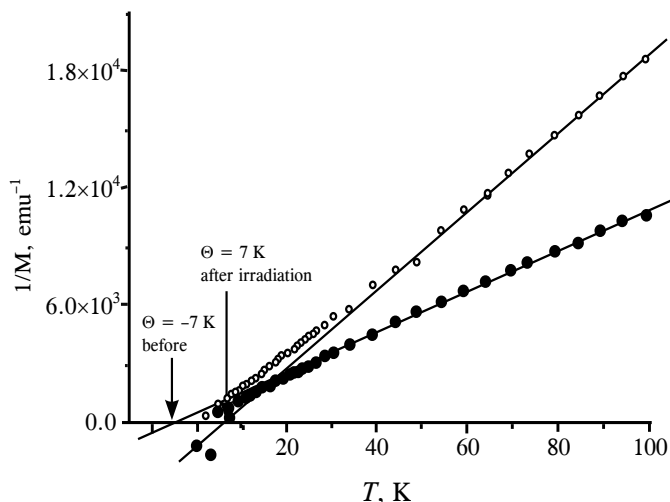


Рис. 11. Зависимости обратного магнитного момента образца M от температуры до и после облучения образца. Прямыми линиями показана экстраполяция высокотемпературных частей зависимостей в область значений $1/M \rightarrow 0$ и соответствующие точки пересечения

Также получены зависимости магнитного момента образца M от магнитного поля H при 2 К до и после облучения (рис. 12). Обнаружено, что УФ облучение приводит к уменьшению M и изменению формы кривой $M(H)$. Аппроксимация полевых зависимостей функцией Бриллюэна с обменным параметром T_0 позволила определить величину этого параметра и значение среднего спина s частиц в образце до и после облучения (табл. 1). Полученные значения спинов совпадают со значениями, полученными из температурных зависимостей эффективного магнитного момента (см. рис. 10). Характеристики обменного взаимодействия, извлекаемые из функции Бриллюэна и экстраполяции закона Кюри–Вейса, как правило, не совпадают по величине, поскольку относятся к разным областям температур. Однако знаки параметров, полученные разными способами, оказались одинаковыми. Это подтверждает правильность заключения об изменении параметра Вейса под действием облучения.

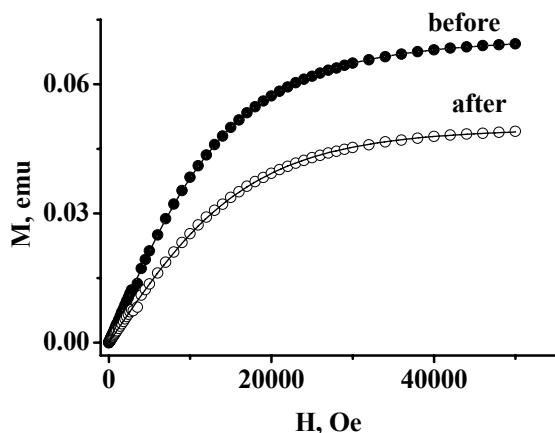


Рис. 12. Зависимости магнитного момента образца от магнитного поля при 4 К до и после облучения УФ светом. Экспериментальные зависимости получены прохождением магнитного поля в сторону увеличения и уменьшения его значения. Сплошными линиями показана аппроксимация экспериментальных данных модифицированной функцией Бриллюэна с обменным параметром T_0

Таблица 1

Параметры аппроксимации полевых зависимостей магнитного момента $M(H)$ функцией Бриллюэна

	До облучения	После облучения УФ светом
Средний спин, s	$1,56 \pm 0,02$	$1,09 \pm 0,02$
Обменное взаимодействие, T_0	$-0,04$ К	$0,33$ К

Отметим, что зависимости $M(H)$, полученные в увеличивающемся магнитном поле, совпали с зависимостями $M(H)$ в уменьшающемся магнитном поле, что говорит об отсутствии магнитного гистерезиса и дальнего магнитного порядка в образцах.

Таким образом, в структуре $M\text{Cr}_3\text{Cr}(\text{OX})_3$ так же, как в структуре $\text{Sr}_3(\text{OX})_3$, все обсуждаемые температурные изменения магнитного мо-

мента характеризуют термические и фотостимулированные распределения электронов между энергетическими уровнями ионов Cr^{3+} , Cr^{4+} и молекул Sp^+ и Sp^0 . Однако существует и существенное различие в свойствах кристаллических структур $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{OX})_3$ и $\text{MЦ}_3\text{Cr}(\text{OX})_3$. Исходные состояния этих образцов противоположны друг другу. В исходных кристаллах $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{OX})_3$ преобладают метастабильные магнитные частицы со спином $S=1$, а в исходных кристаллах $\text{MЦ}_3\text{Cr}(\text{OX})_3$ – стабильные магнитные частицы со спином $S=3/2$. УФ облучение вызывает противоположное друг другу изменение свойств и состава этих образцов. Кроме того, неясным оставалось обнаруженное сначала в образцах $\text{MЦ}_3\text{Cr}(\text{OX})_3$, а затем в $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{OX})_3$ превышение значений μ_{eff} по сравнению с расчетным значением μ_{eff} для невзаимодействующих частиц со спином $S=3/2$.

До начала наших работ молекулы спиропиранов считались диамагнитными. Попытки обнаружить парамагнетизм спиропиранов сводились к исследованиям их в жидкой фазе и не принесли результатов. В то же время в литературе имеются работы, из которых следует, что молекулы спиропиранов в твердой фазе могут обладать парамагнитными свойствами. К примеру, в работах [30, 31] были обнаружены сигналы в спектрах ЭПР на молекулах спиропиранов. Кроме того, для молекул спиропиранов известно явление термохромизма [32, 33], которое протекает через возбужденные низколежащие триплетные состояния [34, 35]. Это подтверждается также квантово-химическими расчетами [36]. Поэтому можно было ожидать, что молекулы спиропиранов в твердой фазе могут обладать парамагнитными свойствами.

Для выделения возможного вклада фотохромной Sp^+ подсистемы в магнитные свойства образца $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ была измерена температурная зависимость магнитного момента йодида спиропирана SpI , используемого для синтеза $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (рис. 13) [37]. Обнаружено, что необлученные образцы SpJ имеют эффективный магнитный момент, который монотонно убывает при понижении температуры от $0,7 \mu_B$ при 300 К до $0,01 \mu_B$ при 2 К. После облучения эффективный магнитный момент становится равен $1,1 \mu_B$ при 300 К и монотонно убывает до $0,05 \mu_B$ при уменьшении температуры до 2 К. УФ-облучение кристаллических образцов SpJ приводит к увеличению магнитного момента SpI при высоких температурах и не влияет на магнитный момент при низких температурах.

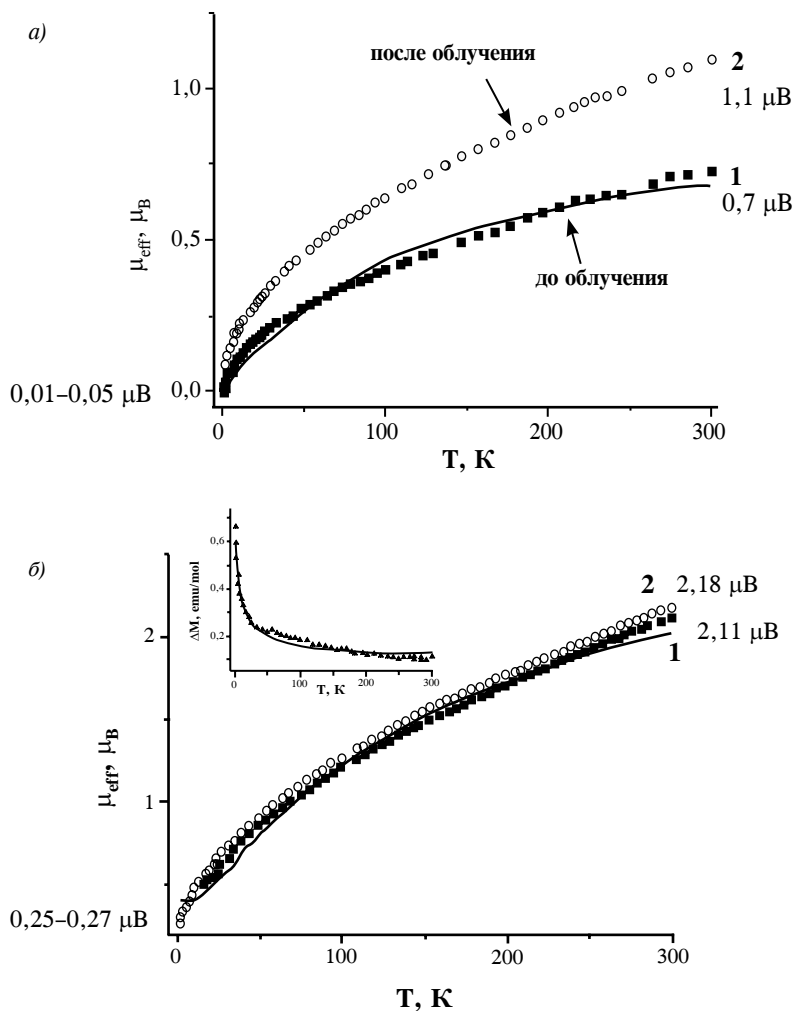


Рис. 13. Зависимость эффективного магнитного момента μ_{eff} соединений SrI (а) и МЦ (б) от температуры Т до (1) и после (2) облучения. Сплошными линиями показана аппроксимация выражением 8 (см. текст). На врезках показаны зависимости прибавки магнитного момента ΔM под действием освещения от температуры Т

В необлученном образце МЦЖ эффективный магнитный момент μ_{eff} при $T = 2$ К равен $0,25 \mu_B$ и монотонно возрастает при повышении температуры до $2,11 \mu_B$ при $T = 300$ К (рис. 13, б). В облученном соединении МЦЖ эффективный магнитный момент μ_{eff} при увеличении температуры от 2 до 300 К возрастает от $0,27 \mu_B$ до $2,18 \mu_B$.

Для невзаимодействующих парамагнитных частиц, концентрация которых не зависит от температуры, должен выполняться закон Кюри. В этом случае магнитный момент M обратно пропорционален температуре, а эффективный магнитный момент μ_{eff} не зависит от температуры. Из рис. 13 следует, что для соединений SpJ и МЦЖ закон Кюри не выполняется, так как с ростом температуры T увеличивается эффективный магнитный момент μ_{eff} . Зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ не могут быть объяснены существованием какого-либо обменного взаимодействия, так как ожидаемая температура Кюри для этих органических соединений не превышает нескольких кельвин, а изменение μ_{eff} в этих соединениях наблюдается в диапазоне $T = 2\text{--}300$ К. Объяснением такой зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ может быть термоиндуцированный парамагнетизм молекул Sp^+ .

Для молекул спиропиранов основным является синглетное состояние со спином $S = 0$. Поэтому молекула в основном состоянии является диамагнитной. В то же время молекулы спиропиранов обладают низкорасположенными возбужденными триплетными ($S = 1$) состояниями. Под действием термических флуктуаций может происходить заселение таких триплетных состояний со спином $S = 1$ и возникновение парамагнитных свойств. Повышение температуры приведет к увеличению числа триплетных молекул и росту эффективного магнитного момента μ_{eff} , что и наблюдается в наших экспериментах. При низких температурах количество возбужденных молекул ничтожно мало, и в целом спиропираны являются диамагнетиками.

Температурную зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ молекул с возбужденными триплетными уровнями можно записать [38]:

$$\chi(T) = \frac{2\mu_B^2 g^2 N_A}{kT} \exp\left(-\frac{E^T}{kT}\right) + \frac{c}{T}, \quad (5)$$

где μ_B – магнетон Бора; g – g -фактор; k – постоянная Больцмана; T – температура; E^T – энергия триплетного состояния.

Второе слагаемое в выражении (1) учитывает вклад парамагнитной примеси, удовлетворяющей закону Кюри. Тогда зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ может быть записана в виде

$$\mu_{\text{eff}}(T) = 4 \sqrt{\frac{\mu_B^2 g^2 N_A}{k} \exp\left(-\frac{E^T}{kT}\right)} + c. \quad (6)$$

Аппроксимация зависимостей $\mu_{\text{eff}}(T)$ выражением (6) показала, что имеется значительное расхождение между экспериментальными значениями μ_{eff} и теоретической зависимостью. Можно предположить, что главной причиной отклонения является широкое распределение энергий триплетного состояния для разных молекул спиропиранов, т. е. в твердой фазе имеется статистическое распределение молекул по энергии активации E^T . Если принять это распределение гауссовым в выражении (6), то зависимость $\chi(T)$ примет вид

$$\chi(T) = \frac{2\mu_B^2 g^2 N_A}{kT} \left(\pi^2 \frac{E^T}{kT} \right)^{1/4} \exp \left[-2 \left(\frac{E^T}{kT} \right)^{1/2} \right] + \frac{c}{T}. \quad (7)$$

Соответственно, зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ можно записать

$$\mu_{\text{eff}}(T) = \frac{4\mu_B g}{T^{1/8}} \sqrt{\left(\frac{\pi^2 E^T}{k^{5/6}} \right)} N_A \exp \left(-\sqrt{\frac{E^T}{kT}} \right) + c. \quad (8)$$

Из аппроксимации выражением (8) зависимостей $\mu_{\text{eff}}(T)$ для соединений SpJ (рис. 13, а) и МЦ (рис. 13, б) была определена энергия триплетного состояния E^T . Для соединения SpJ энергия триплетного состояния равна 0,023 eV, а для соединения МЦ энергия E^T равна 0,032 eV. Полученные значения энергии E^T по порядку величины хорошо согласуются с результатами работ других авторов, посвященных магнетизму сходных циклических молекул. Например, для бис-гидразина энергия активации триплетных состояний равна 0,018 eV [39]. Таким образом, зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ вполне описываются в рамках представлений о триплетном термостимулированном парамагнетизме органических молекул.

Из выражения (6) и полученных значений E^T следует, что при уменьшении температуры до 2 К величина μ_{eff} должна уменьшаться до значения меньшего, чем $0,01 \mu_B$. Однако в экспериментах при $T = 2$ К наблюдается на порядок большее значение $\mu_{\text{eff}} \sim 0,1 \mu_B$, т. е. основные расхождения экспериментальных данных и теории триплетного парамагнетизма наблюдаются при $T = 2-10$ К. Это можно объяснить тем, что при низких температурах

($T < 10$ K) вклад термостимулированного триплетного парамагнетизма молекул спиропиранов становится пренебрежимо мал (они становятся диамагнитными), а наблюдаемое отклонение эффективного магнитного момента μ_{eff} от расчетного значения вызвано присутствием в образцах других парамагнитных частиц. Для определения спина этих частиц была выполнена аппроксимация полевых зависимостей $M(H)$ соединений SpJ и МЦД функцией Бриллюэна. Установлено, что в необлученном соединении SpJ при $T = 2$ K основной вклад в магнитный момент дают частицы со средним значением спина $S = 2,7$ (рис. 14, а). Количество этих частиц, полученное из аппроксимации, на 4 порядка величины меньше концентрации молекул спиропиранов, рассчитанной исходя из массы и молярной массы образца. Из аппроксимации функций Бриллюэна зависимости $M(H)$ соединения МЦД при $T = 2$ K было определено значение спина парамагнитных частиц, которое равно $S = 3 \pm 0,2$.

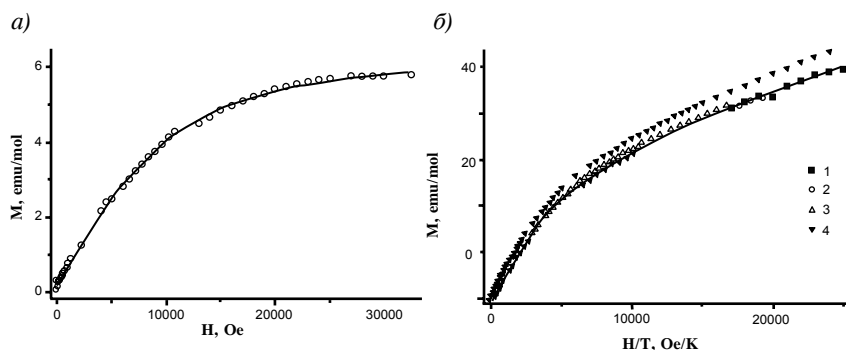


Рис. 14. Зависимость магнитного момента M соединения SpJ (а) от магнитного поля H до облучения при температуре $T = 2$ K. Сплошной линией показана аппроксимация функцией Бриллюэна. Зависимость магнитного момента M соединения МЦД (б) от отношения магнитного поля к температуре H/T , полученные до освещения при температурах $T = 2$ K (1), 2,5 K (2), 3 K (3) и после освещения при $T = 2$ K (4). Сплошной линией показана аппроксимация функцией Бриллюэна

Концентрация этих частиц в $1,5 \cdot 10^3$ раз меньше, чем концентрация молекул Мс. Так как полученное значение спина $S = 3$ гораздо больше, чем спин триплетных состояний $S = 1$, то для того чтобы убедиться

в справедливости зависимости Бриллюэна, дополнительно были измерены зависимости $M(H)$ при температурах $T = 2,5$ и 3 К. После этого все зависимости $M(H)$ необлученного и облученного соединения II были построены в координатах $M(H/T)$ (см. рис. 5, б), где H – магнитное поле, а T – температура. При таком построении зависимости $M(H/T)$ парамагнитных частиц необлученного соединения МЦЈ, полученные при различных температурах T , укладываются на одну кривую, описываемую функцией Бриллюэна. (рис. 14, б). Из этого следует, что ни концентрация, ни спин этих частиц не зависят от температуры, т. е. они подчиняются функции Бриллюэна, а их парамагнетизм не носит термостимулированный характер, в отличие от ионов спиропиранов. Зависимость $M(H/T)$ облученного соединения МЦЈ (см. рис. 14, б, экспериментальные точки 4) не укладываются на одну кривую с зависимостями $M(H/T)$, полученными до облучения. Аппроксимация зависимости $M(H/T)$ соединения II позволила установить, что отклонение полевой зависимости после облучения от аналогичных зависимостей до облучения не вызвано изменением спина, а соответствует увеличению числа парамагнитных центров на 15 %. То есть под действием света происходит увеличение концентрации парамагнитных частиц со спином $S = 3$.

Высокий спин ($S = 3$), малая концентрация парамагнитных центров и возрастание их количества под действием света указывают на то, что эти центры являются радиационными дефектами. Если бы этими центрами были атомы примеси, неизбежно присутствующие в соединении, то их количество оставалось бы постоянным и не наблюдалось увеличение их концентрации под действием света. Возможный источник парамагнитных центров – молекулы спиропиранов с оборванными внутренними связями, на которых имеются неспаренные электроны с отличным от нуля спином. Под действием света происходит увеличение количества оборванных связей и неспаренных электронов, что приводит к возрастанию концентрации парамагнитных центров. Подобные высокоспиновые органические молекулы хорошо известны и широко описаны в литературе. Например, в работе [40] детально изучены соединения тринитрена, образующиеся в процессе фотолиза, со спином $S = 3$.

Таким образом, при низких температурах основной вклад в магнитный момент соединений SpJ и МЦЈ вносят высокоспиновые частицы, являющиеся радиационными дефектами. При увеличении температуры

вклад этих частиц убывает по закону Кюри, а вклад триплетного парамагнетизма возрастает. Поэтому при высоких температурах преобладающий вклад в магнитный момент дают термовозбужденные молекулы спиропиранов.

В спектрах ЭПР [37] соединений SpJ (рис. 15, а) и МЦД (рис. 15, б) до и после облучения при комнатной температуре наблюдаются по одной линии гауссовой формы. Положению линии спектра ЭПР соединения SpJ соответствует g -фактор, равный 2,23, а ее полуширина $\Delta H_{1/2}$ составляет 490 Ое. Для линии ЭПР соединения МЦД g -фактор равен 2,35, а ее полуширина $\Delta H_{1/2}$ равна 1200 Ое. После облучения УФ светом не обнаружено изменений g -фактора, амплитуды и ширин линий.

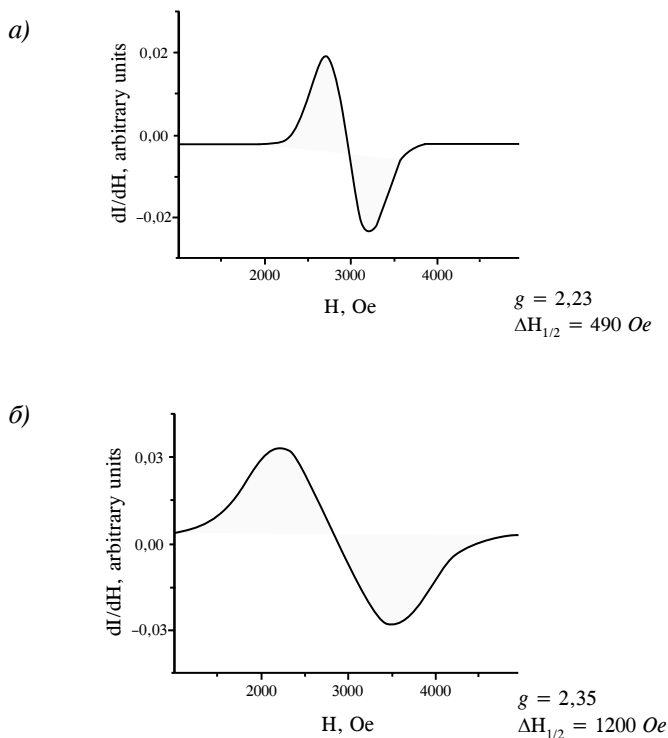


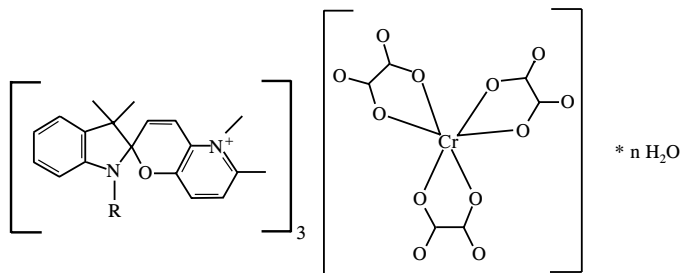
Рис. 15. Спектры ЭПР соединений SpJ (а) и МЦД (б) при $T = 300 K$

Таким образом, в йодидах молекул спиропиранов в открытой (соединение *SpJ*) и закрытой (соединение *МЦД*) формах с увеличением температуры происходит заселение триплетных возбужденных уровней, что приводит к появлению парамагнитных свойств. Из температурных зависимостей эффективного магнитного момента определены энергии триплетных уровней молекул. Показано, что при низких температурах основной вклад в магнитный момент дают высокоспиновые ($S = 3$) парамагнитные частицы, генерируемые светом. Обнаружен сигнал ЭПР, соответствующий молекулам спиропиранов.

Известно, что молекулы растворителя в кристаллической решетке создают дополнительные механические напряжения (внутреннее давление), которые способны изменять кристаллическое поле и оказывать влияние на магнитные и электрические свойства металл-органических соединений [41, 42]. Так как расстояние между синглетным и низшим триплетным уровнями молекул спиропиранов достаточно мало, даже небольшое изменение кристаллических полей может значительно изменить заселенность энергетических уровней молекул. Можно ожидать, что наличие молекул кристаллизационной воды приведет к изменению энергии активации триплетных молекул спиропиранов.

Было изучено влияние количества кристаллизационной воды на спектры ЭПР и триплетный парамагнетизм молекул спиропиранов [43, 44].

В соединении *I* не содержится кристаллизационной воды, в соединении *II* на одну структурную единицу приходится одна молекула воды, а в соединении *III* – четыре молекулы воды (рис. 16).



I: $R = iPr$, $n = 0$; *II*: $R = iPr$, $n = 1$; *III*: $R = Ph$, $n = 4$.

Рис. 16. Структурные формулы молекул соединений *I–III*

Таким образом, кристаллы соединений *I*, *II* и *III* отличаются между собой количеством молекул кристаллизационной воды, а соединение *III* отличается от *I* и *II* заместителем R в индолиновом фрагменте (см. рис. 16) молекулы спиропирана, не оказывающим влияния на магнитные свойства молекулы.

Эффективный магнитный момент μ_{eff} необлученных соединений *I–III* при температуре $T = 2$ К равен $3,83 - 3,86 \mu_B$ (рис. 17).

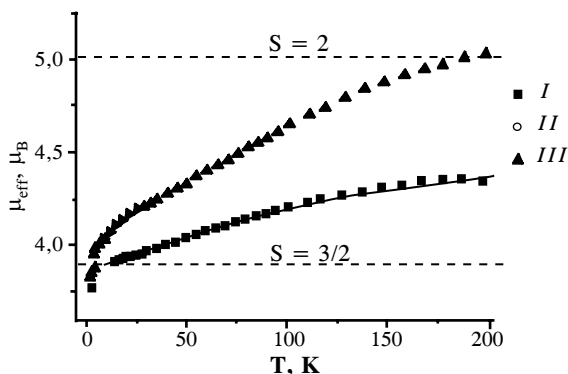


Рис. 17. Зависимость эффективного магнитного момента μ_{eff} соединений *I*, *II* и *III* от температуры T . Пунктирными линиями показаны расчетные значения эффективного магнитного момента парамагнитных частиц со спином $s = 3/2$ и $s = 2$. Сплошной линией показана аппроксимация выражением (8)

Это значение μ_{eff} близко к расчетному эффективному магнитному моменту $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{s(s+1)} = 3,87 \mu_B$ для парамагнитных частиц со спином $S = 3/2$. То есть при низких температурах вклад в эффективный магнитный момент дают только оксалаты хрома Cr^{3+} со спином $s = 3/2$ (орбитальный момент ионов Cr^{3+} очень мал). Для установления вклада ионов Cr^{3+} и установления спина парамагнитных частиц при низких температурах была определена зависимость магнитного момента M соединений *I–III* от внешнего магнитного поля H (рис. 18) при температуре $T = 2$ К. Зависимости $M(H)$ были аппроксимированы функцией Бриллюэна, которая позволяет определить средний спин невзаимодействующих парамагнитных частиц s :

$$M = N_A g \mu_B \left\{ \left(s + \frac{1}{2} \right) \coth \frac{g \mu_B H \left(s + \frac{1}{2} \right)}{kT} - \frac{1}{2} \coth \frac{g \mu_B H}{2kT} \right\}, \quad (9)$$

где N_A – число Авогадро; g – g -фактор; μ_B – магнетон Бора; k – постоянная Больцмана.

Зависимости $M(H)$ соединений *I–III* с высокой точностью описываются уравнением (9) со спином $s = 3/2$ (рис. 18). То есть при температуре $T = 2$ К вклад в магнитный момент дают только парамагнитные частицы со спином $s = 3/2$, т.е. ионы Cr^{3+} . Этот результат согласуется с оценкой μ_{eff} при низких температурах.

При повышении температуры T до 200 К эффективный магнитный момент μ_{eff} соединений *I, II и III* монотонно возрастает до $4,35 \mu_B$; $4,91 \mu_B$ и $5,02 \mu_B$, соответственно. Таким образом, во всех трех соединениях с ростом температуры происходит плавное увеличение эффективного магнитного момента до величины, значительно превышающей расчет-

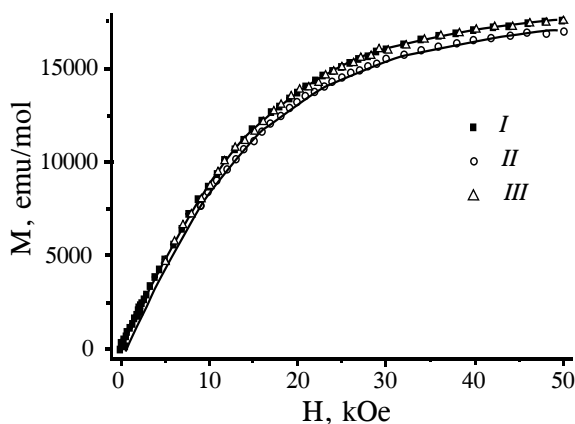


Рис. 18. Зависимость магнитного момента M соединений *I, II и III* от магнитного поля H при $T = 2$ К. Сплошными линиями показана аппроксимация функцией Бриллюэна (9)

ное значение. Это может быть объяснено тем, что помимо ионов Cr^{3+} при высоких температурах вклад в намагниченность дают молекулы спиропиранов.

Температурный рост эффективного магнитного момента по сравнению с расчетным значением $\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{s(s+1)} = 3,87 \mu_B$ для ионов Cr^{3+} может быть вызван наличием дополнительных парамагнитных частиц. Присутствие в соединениях постоянного количества парамагнитных примесей или дефектов с отличным от нуля спином привело бы к увеличению эффективного магнитного момента на некоторую постоянную величину, не зависящую от температуры. Так как в наших экспериментах отклонение μ_{eff} от расчетного значения растет с температурой, можно сделать вывод, что концентрация дополнительных парамагнитных центров увеличивается при нагревании. В соединении **1** величина максимального отклонения эффективного магнитного момента от расчетного значения при $T = 200 \text{ K}$ соответствует наличию одной парамагнитной частицы со средним спином $s = 1/2$ на каждый ион Cr^{3+} .

Следовательно, такими центрами не могут быть малочисленные дефекты кристаллической решетки или редкие атомы примеси и т. п. Этими центрами являются частицы, концентрация которых сравнима с концентрацией ионов Cr^{3+} , т. е. положительно заряженные ионы спиропиранов.

Очевидно, увеличение эффективного магнитного момента при увеличении температуры до 200 K во всех трех соединениях обусловлено термостимулированными переходами катионов спиропиранов в низколежащее триплетное состояние. Температурная зависимость эффективного магнитного момента спиропиранов $\mu_{\text{eff}}^{\text{Sp}}$ может быть аппроксимирована выражением (8).

Если считать, что вклад в эффективный магнитный момент μ_{eff} дают ионы Cr^{3+} и молекулы спиропиранов, то зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ всех трех соединений в интервале $2\text{--}200 \text{ K}$ можно описать

$$\mu_{\text{eff}}(T) = \sqrt{\mu_{\text{eff}}^{\text{Cr}}(T) + \mu_{\text{eff}}^{\text{Sp}}(T)}, \quad (10)$$

где $\mu_{\text{eff}}^{\text{Cr}}(T) = 3,89 \mu_B$ – вклад ионов Cr^{3+} , не зависящий от температуры; $\mu_{\text{eff}}^{\text{Sp}}(T)$ – вклад катионов спиропиранов, зависящий от температуры и описываемый выражением (8).

Из аппроксимации зависимостей $\mu_{\text{eff}}(T)$ (см. рис. 17) выражением (10) была определена энергия активации триплетных состояний. Энергия E^T для соединения *I* равна 0,01 eV; для *II* – 0,006 eV; а для *III* – 0,007 eV. Таким образом, увеличение эффективного магнитного момента при увеличении температуры от 2 до 200 К объясняется термостимулированным переходом катионов спиропиранов из основного синглетного в возбужденное триплетное состояние. Приращение эффективного магнитного момента, наблюдаемое при $T = 200$ К, зависит не только от энергии активации триплетных состояний, но и от количества молекул воды, приходящихся на одну структурную единицу $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. С ростом концентрации кристаллизационной воды происходит увеличение вклада молекул спиропиранов в эффективный магнитный момент соединений *I–III* и уменьшение энергии активации триплетных состояний E^T . Причиной этого может наличие внутренних механических напряжений, создаваемых молекулами воды, и уменьшение расстояний между их энергетическими уровнями. Таким образом, увеличение количества кристаллизационной воды приводит к увеличению эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}^{\text{Sp}}$ спиропиранов.

Было установлено [44], что вычитанием магнитного момента до и после облучения в образцах $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ невозможно получить прибавку, наблюдаемую в экспериментах по освещению SpI . Это говорит о том, что термовозбуждение и триплетный парамагнетизм молекул спиропиранов не вносит аддитивный вклад в магнитный момент, а играет косвенную роль, открывая возможности для реализации процессов переноса электронов под действием УФ света. В спектрах ЭПР порошкообразного образца $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обнаружено фотоиндуцированное перераспределение линий, соответствующих ионам хрома и молекулам спиропиранов. Эти эксперименты являются прямым наблюдением фотостимулированного перераспределения электронов под действием света. Термовозбужденные парамагнитные состояния молекул делают возможным смешивание состояний d- и π -электронов под действием света и приводят к фотомагнитному эффекту в исследуемых кристаллах.

2. Фотохромные магниты на основе магнитных трис(оксалат)металлов $Mn^{II}Cr^{III}$ и фотохромных спиропиранов

Перспективными для создания молекулярных магнетиков являются соли биметаллических оксалатов $Cat^+[M^{II}M^{III}(ox)_3]^-$, в которых анион имеет слоистую двумерную ячеичную структуру, обеспечивающую благоприятные условия для обменных взаимодействий между металлическими магнитными центрами [1, 15, 16]. Между анионными слоями находятся нефункциональные низкосимметричные объемные (8–14 Å) катионы, в основном алкиламмониевые.

Таким образом, фотохромный катионный строительный блок Sr^{+} вполне может заменить нефункциональные катионы между магнитными анионными 2D-слоями биметаллических оксалатов.

Впервые такой фотохромный ферромагнетик с $T_c=5,5K$ с альтернирующими ферромагнитными и фотохромными слоями был получен S. Benard с сотрудниками [1] с использованием катионного пиридопиранового Sr^{+} как противоиона к аниону $[Mn^{II}Cr^{III}(ox)_3]^-$ со слоистой ячеичной структурой. Катион Sr^{+} в такой системе проявляет уникальную особенность: и Sr^{+} – закрытая форма, и фотоиндуцированная открытая мероцианиновая форма (MC^{+}) являются термически стабильными, в отличие от нейтральных Sr , которые нефотохромны в кристаллическом состоянии и для них термически устойчива лишь одна из двух форм. При УФ-облучении происходят необратимые изменения магнитных свойств анионной подрешетки: изначально очень мягкий магнит переходит в более жесткий, что проявляется в форме уширенной петли гистерезиса.

В наших работах [3, 4, 16] получены поликристаллы нового гибридного соединения на основе катиона 1- $\{(1',3',3'$ -триметил-6-нитро-5'-хлорспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил}пиридиний-хлорида, содержащего кватернизованный пиридиновый фрагмент в боковой алифатической цепи, и магнитного аниона $[CrMn(C_2O_4)_3]^-$, изучены его спектральные и магнитные свойства. Полученный комплекс $[Sp(CrMn(OX)_3)]$ оказался ферромагнетиком с температурой Кюри 5,2 K (определено по измерениям намагниченности в слабом магнитном поле). Зависимость намагниченности образца от напряженности магнитного поля при 2 K приведена на рис. 19. При $H = 10000$ Э прак-

тически происходит насыщение намагниченности, которая составляет в этом поле $6,87 \mu_B$. Данное значение несколько меньше ожидаемого для конфигурации $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}$, имеющей $3 + 5 = 8$ спинов, для которой насыщение должно составлять $8 \mu_B$. Коэрцитивная сила, как следует из зависимости, представленной на рис. 19, равна $\sim 36 \text{ Э}$ (половина петли гистерезиса).

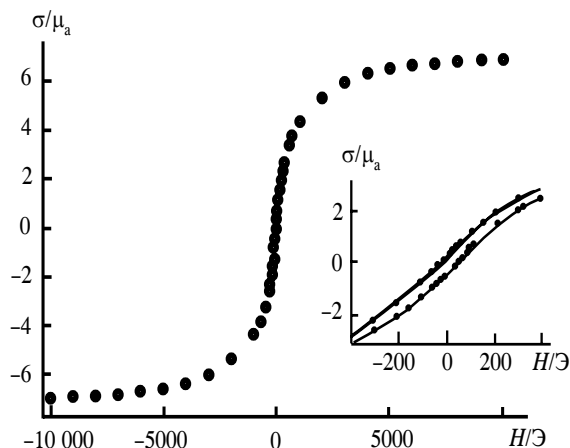


Рис. 19. Зависимость намагниченности (σ) комплекса $\text{Sp}[\text{CrMn}(\text{OX})_3]$ от напряженности магнитного поля (H) при 2 К. На врезке – фрагмент зависимости в малых полях

Значение эффективного магнитного момента (μ_{eff}) при 300 К равно $6,91 \mu_B$ и хорошо согласуется с рассчитанным для слабо взаимодействующих ионов Mn^{II} и Cr^{III} – $7,07 \mu_B$ ($g = 2$). С уменьшением температуры значение μ_{eff} увеличивается, что обусловлено наличием ферромагнитных обменных взаимодействий в комплексе. Магнитная восприимчивость при $T > 10 \text{ К}$ подчиняется закону Кюри-Вейса $\chi = C/(T - \theta)$ с параметрами $C = 5,77 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\theta = 7,7 \text{ К}$. Положительное значение константы Вейса θ также является признаком ферромагнитных взаимодействий в комплексе. Зависимость $1/\chi$ от $(T - 7,7)/5,77$ приведена на рис. 20 (сплошная линия).

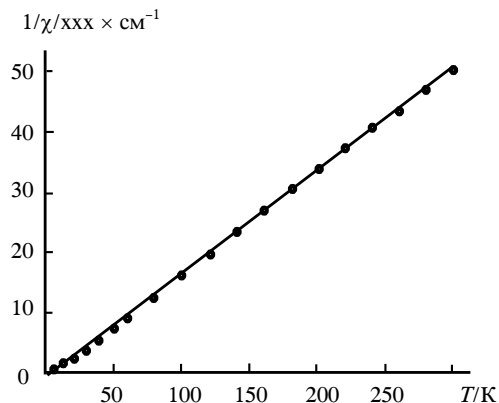


Рис. 20. Зависимость обратной магнитной восприимчивости ($1/\chi$) комплекса $\text{Sp}[\text{CrMn}(\text{OX})_3]$ от температуры

При УФ-облучении поликристаллического образца в спектрах поглощения появляется полоса с максимумом при 567 нм, что свидетельствует об образовании открытой формы спиропирана (рис. 21). Кинетика нарастания максимума поглощения мероцианина описывается неэкспоненциальным уравнением.

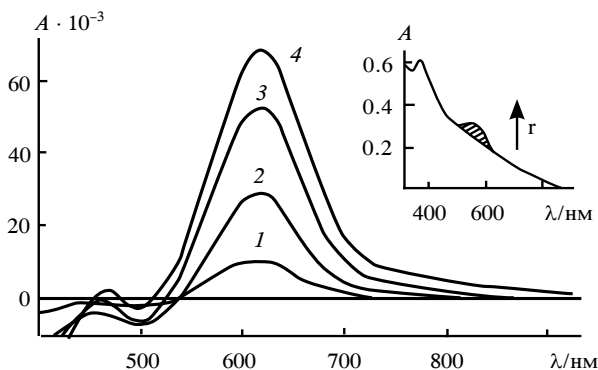


Рис. 21. Изменение разностных электронных спектров поглощения поликристаллов 4 во времени при УФ-облучении: $t = 0,5$ (1), 2 (2), 10 (3) и 50 мин (4). На врезке – изменение электронных спектров поглощения поликристаллов 4 во времени при УФ-облучении

Наблюдаемые изменения обратимы, и при облучении окрашенного образца видимым светом поглощение открытой формы исчезает, но спектр не возвращается к исходному, а сохраняется остаточное поглощение в области 400–600 нм. Наблюдаемые изменения ИК-спектров комплекса $\text{Sp}[\text{CrMn}(\text{OX})_3]$ также характеризуют протекание фотохимической реакции. При облучении УФ-светом уменьшается интенсивность полосы при 942 см^{-1} , соответствующей колебаниям связи $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$, что свидетельствует о раскрытии пиранового цикла. При облучении видимым светом интенсивность данной полосы увеличивается. Однако ИК-спектр не принимает исходный вид. Таким образом, обратная фотохимическая реакция закрытия цикла протекает не полностью.

Детальное исследование особенностей кристаллического строения солей новых спиросоединений становится определяющим в прогнозе возможности фотохромных превращений катионов в твердой фазе. Структурные исследования являются важными как для поиска перспективных фотохромных катионных подрешеток гибридных кристаллов, так и для исследования фотоконтроля внутри- и межмолекулярного магнитного спаривания в магнитной анионной подрешетке. Солевые фотохромные катионы хроменов Xp^+ , в которых, в отличие от SP^+X^- и SO^+X^- , отсутствуют орбитальные $\text{n}-\sigma^*$ взаимодействия, ослабляющие $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$ связь и способствующие фотохромным превращениям, имеют другой механизм (колебательный) разрыва $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$ связи, обладают более высокой термической устойчивостью [45] и могут стать перспективными фотохромными структурными блоками для дизайна полифункциональных молекул. Кроме того, до настоящего времени не было данных о структуре солевой формы хроменов.

В [46] впервые исследовано строение и выполнены квантово-химические расчеты закрытой и открытой форм нового катионного хромена-7-метил-3,3-дифенил-3Н-пирано[3, 2-f]хинолиний йодида $\text{XpI}^+ \text{IV}$, и синтезированы первые бифункциональные соединения, содержащие моно- и биметаллические (трис)оксалаты 3-d металлов $\text{Xp}_3[\text{Cr}(\text{OX})_3]^- \text{V}$ и $\text{Xp}[\text{CrMn}(\text{OX})_3]^- \text{VI}$ с хроменовым катионом.

В хроменовом катионе IV длина связи $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$ оказалась такой же, как и в спиропиранах, однако, эффективных фотохромных превращений, аналогичных тем, что происходят в солях спиропиранов, не происходит.

Анализ диффрактограмм кристаллических порошков до и после облучения не выявил структурных изменений в кристаллах при облучении.

(Трис)оксалаты хрома V и Cr Mn VI с 7-метил-3,3-дифенил-3Н-пирано[3, 2-f]хинолиний катионом синтезированы в аэробных водно-метанольных растворах при комнатной температуре по схеме 3:

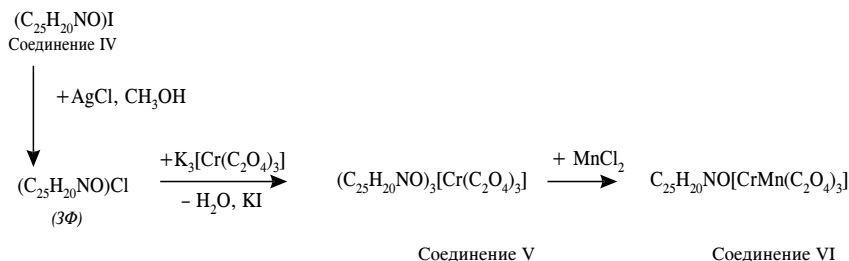


Схема 3

Были исследованы магнитные свойства новых соединений IV–VI. Соединение IV при 2 К является диамагнетиком. Однако повышение температуры ведет к его превращению в парамагнетик. Эффективный магнитный момент возрастает от нуля при 2 К до 3,5 μ_B при 250 К (рис. 22).

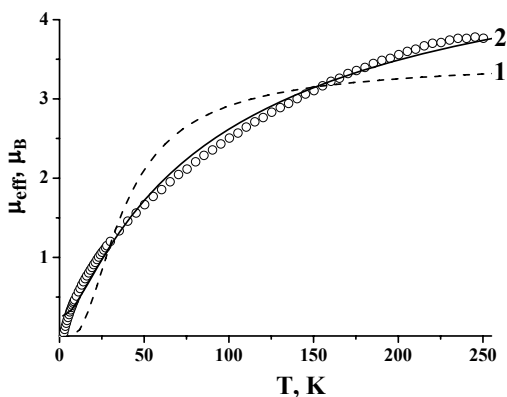


Рис. 22. Зависимость эффективного магнитного момента соединения I от температуры в постоянном магнитном поле 50 Ое. Сплошными линиями показаны аппроксимации выражениями (1) и (2), соответственно

Температурная зависимость такого типа сильно отличается от зависимости Кюри, для которой $\mu_{\text{eff}} = \text{const}$. Подобная зависимость так же, как соли для солей спиропиранов [37], объясняется триплетным парамагнетизмом низколежащих состояний органических молекул, термически заселяемых при повышении температуры. Аппроксимация формулой (8) позволяет точно объяснить полученную экспериментальную зависимость за исключением области низких температур (2–10 К), где магнитный момент образца сильно уменьшается, а точность измерений становится очень низкой. Возможными причинами отклонения экспериментальных данных от теоретических зависимостей может быть также отклонение спина молекул от значения $3/2$, для которого выведены формулы (7) и (8). Энергия активации, полученная в результате аппроксимации формулой (8), $E^T = 0,016 \text{ eV}$, типична для низколежащих возбужденных состояний органических молекул [39,47–49]. Таким образом, ионизированные молекулы хромонов проявляют термовозбужденные парамагнитные состояния.

Изучение магнитных свойств поликристаллов V показало, что синтезированное гибридное соединение V является парамагнетиком. Зависимости эффективного магнитного момента от температуры μ_{eff} и молярного магнитного момента M от внешнего поля H (при $T = 2 \text{ K}$) приведены на рис. 23–24.

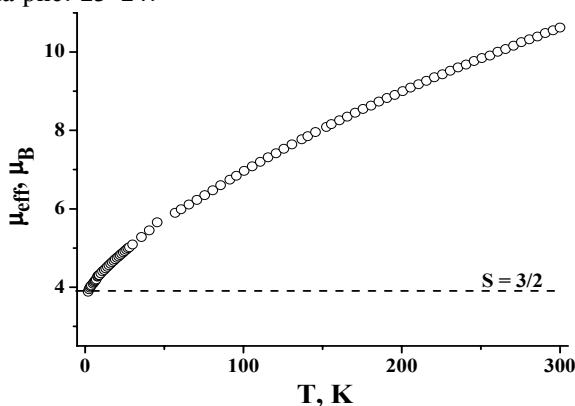


Рис. 23. Зависимость эффективного магнитного момента μ_{eff} соединения II от температуры T в постоянном магнитном поле $H = 1000 \text{ Oe}$. Пунктирной линией показано расчетное значение эффективного магнитного момента ионов Cr^{3+} ($S = 3/2$)

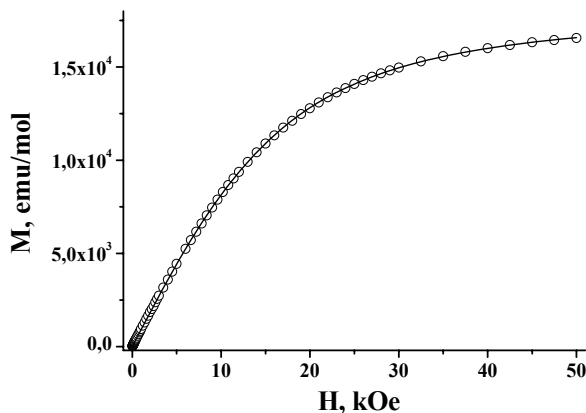


Рис. 24. Зависимость магнитного момента M соединения **II** от внешнего магнитного поля H при температуре $T = 2$ К. Сплошной линией показана аппроксимация функцией Бриллюэна со спином $S = 3/2$

При 2–5 К эффективный магнитный момент составляет $3,89 \mu_B$, что практически совпадает с теоретическим значением $\mu_{\text{eff}} = g(S(S+1))^{1/2} = 3,87 \mu_B$, рассчитанным для невзаимодействующих спинов ионов Cr^{3+} . О том, что при 2 К вклад в магнитные свойства дают только ионы Cr^{3+} , говорит также аппроксимация полевой зависимости магнитного момента функцией Бриллюэна (см. рис. 24), которая позволяет определить, что средний спин равен $3/2$, т. е. равен спину ионов Cr^{3+} . При увеличении температуры вплоть до 300 К наблюдается плавный рост эффективного магнитного момента (см. рис. 23), который напоминает зависимость μ_{eff} для соединения **I**, **II** (ср. с рис. 13). Естественно объяснить рост μ_{eff} температуры вкладом триплетного магнетизма от подрешетки хромоновых молекул.

Комплекс **V** далее был использован как исходный «строительный блок» для получения биметаллического соединения **VI** с анионом $[\text{CrMn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения **III** характеризуется резким спадом μ_{eff} в диапазоне низких температур 2–10 К и плавным ростом μ_{eff} вплоть до 300 К (рис. 25).

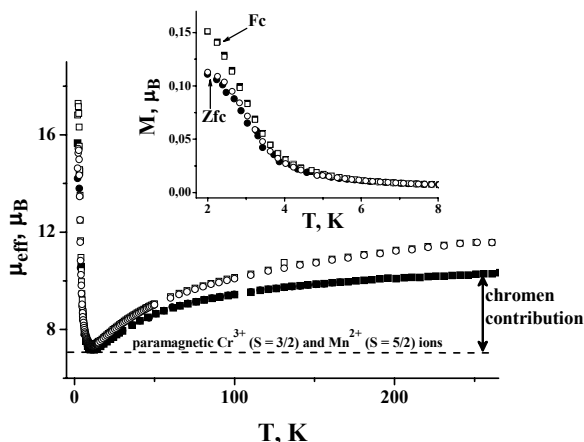


Рис. 25. Зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} от температуры T для образца *III* охлажденного в поле 1 Тл (Fc) и в нулевом поле (Zfc) (темные символы). Светлыми символами показаны зависимости Fc и Zfc после облучения белым светом. Горизонтальной пунктирной линией показано расчетное значение эффективного магнитного момента для системы парамагнитных ионов Cr^{3+} ($S = 3/2$) и Mn^{2+} ($S = 5/2$) ions. На врезке показаны низкотемпературные фрагменты зависимостей магнитного момента M от температуры T до (темные символы) и после (светлые символы) облучения

Высокие значения μ_{eff} при низких температурах говорят о ферромагнитных взаимодействиях, которые могут возникать в двумерной сетке оксалатов металлов между ионами Cr^{3+} и Mn^{2+} . Чтобы ответить на вопрос о том, приводят ли эти взаимодействия к ферромагнитному упорядочению спинов в анионной подрешетке, нами были получены зависимости эффективного магнитного момента образца от температуры в слабом магнитном поле 50 Ое в двух режимах: после охлаждения в нулевом поле (ZFC) и после охлаждения в поле 50000 Ое (см. врезку к рис. 25). Было установлено, что эти зависимости совпадают при высоких температурах 10–300 К и различаются при низких температурах (2–10 К). Различие зависимостей ZFC и FC является доказательством магнитного упорядочения спинов, которое в принципе может быть ферромагнитным (параллельно направленные спины

ионов Cr^{3+} ($S = 3/2$) и Mn^{2+} ($S = 5/2$) или ферримагнитным (антипараллельно направленные спины ионов Cr^{3+} ($S = 3/2$) и Mn^{2+} ($S = 5/2$)).

Еще одним доказательством магнитного порядка в системе является измерение температурной зависимости спонтанной намагниченности образца в отсутствие постоянного магнитного поля (рис. 26).

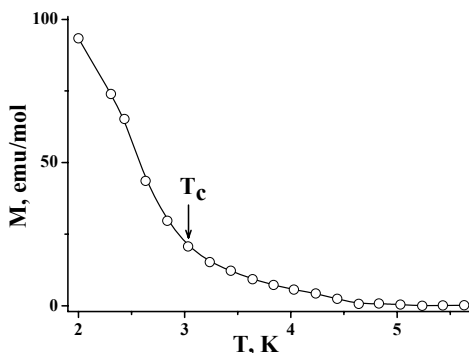


Рис. 26. Зависимость спонтанной молярной намагниченности образца M от температуры T в нулевом поле

Наличие магнитного момента у образца при низких температурах в нулевом магнитном поле не может наблюдаться в парамагнитном образце со слабыми ферромагнитными корреляциями и доказывает существование магнитоупорядоченного состояния. Кроме того, эта зависимость позволяет точно определить температуру Кюри $T_c = 3$ К, которая при измерении в ненулевых полях смещается в сторону более высоких температур, являясь возрастающей функцией магнитного поля. В магнитном поле 50000 Ое $T_c = 15$ К. Сильная зависимость T_c от магнитного поля характерна для двумерного ферромагнетизма.

Отметим, что μ_{eff} для рис. 26 рассчитывалось как для парамагнитного образца $\mu_{\text{eff}} = (8TM/\mu\text{H})^{1/2}$. При наличии ферромагнитных взаимодействий этот расчет не может применяться, т. е. вертикальная ось на рис. 25 характеризует только высокотемпературную часть зависимости. Поэтому на врезке к рис. 25 мы привели M в магнетонах Бора на элементарную ячейку (как это принято делать для ферромагнетика). Невысокие значения M получились потому, что в магнитном поле 50 Ое магнетик далек от насыщения (см. далее).

Попытки получения петли гистерезиса M привели к наблюдению очень небольшой коэрцитивной силы 15 Oe, сопоставимой с остаточным полем намагничивания СКВИД магнетометра 11 Oe (рис. 27).

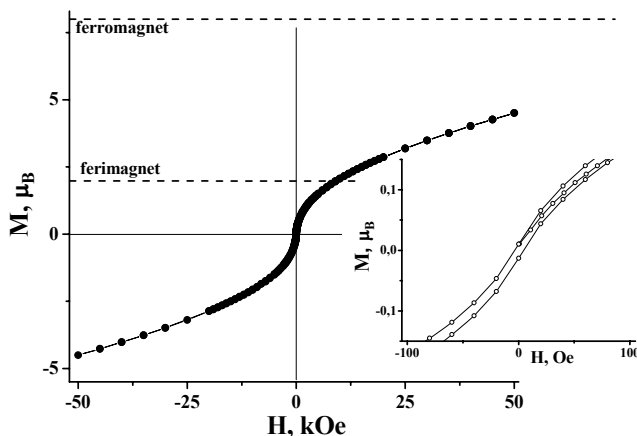


Рис. 27. Зависимость магнитного момента M от внешнего магнитного поля H при температуре $T = 2$ К. Пунктирными линиями показаны расчетные значения магнитного момента для ферримангнетика и ферромагнетика. На врезке показана низкополевая часть зависимости $M(H)$

При этом, в отличие от работ [1,15,16], в наших экспериментах не наблюдалось увеличения коэрцитивной силы и поля насыщения после освещения кристаллом УФ или белым светом. Однако вид полевой зависимости сильно отличается от функции Бриллюэна. Имеется фаза резкого роста в слабых полях и плавный ход к насыщению. Это говорит о том, что в порошке присутствуют намагниченные частицы в ориентации легкой оси намагничивания вдоль поля, а также частицы, у которых легкая ось перпендикулярна полю. Насыщение эффективного магнитного момента не достигалось в доступном диапазоне магнитных полей. Однако полученные результаты позволили установить тип магнитоупорядоченного состояния. На рис. 27 горизонтальными линиями показаны расчетные значения μ_{eff} в насыщении для ферримангнетика ($2\mu_B$) и ферромагнетика ($8\mu_B$). Видно, что в соединении VI величина M превышает $2\mu_B$, стремясь к $8\mu_B$ при высоких магнитных полях. Это позволяет идентифицировать магнитоупорядоченное состояние как ферромагнетизм.

Часто ферромагнетизм наблюдается в кластерах примеси и металлических включениях, внося существенный вклад в намагниченность образца. Кластерный магнетизм характеризуется сильной частотной зависимостью магнитной восприимчивости, измеренной в переменном магнитном поле. Для установления роли магнитных кластеров мы получили температурные зависимости действительной χ' и мнимой χ'' частей магнитной восприимчивости при разных частотах 1400 Гц и 100 Гц (рис. 28). Положение максимума на этих зависимостях практически не различается. Следовательно, обнаруженный ферромагнетизм необходимо считать дальнедействующим, т. е. относить его к совершенной кристаллической решетке синтезированного соединения.

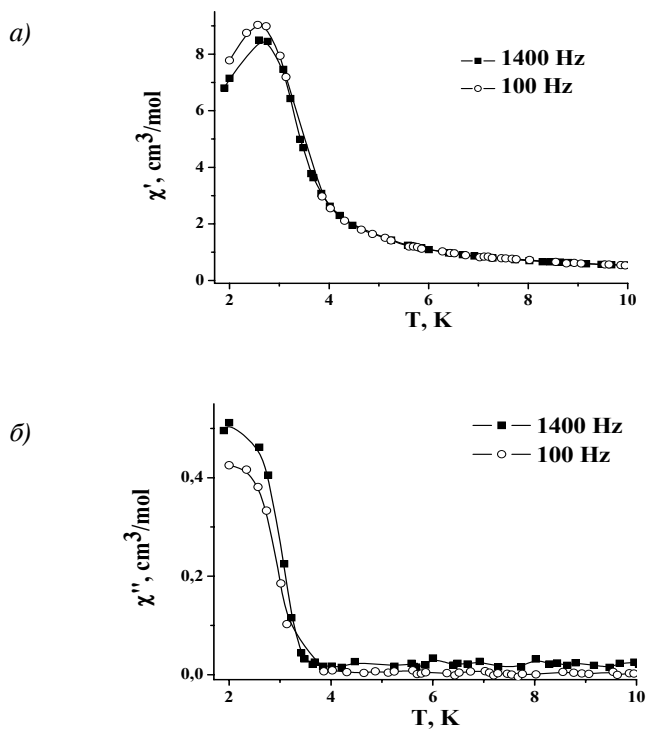


Рис. 28. Зависимость действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) частей динамической (АС) магнитной восприимчивости от температуры T в переменном магнитном поле 3 Ое

Относительная ясность данных о ферромагнитном состоянии соединения *III* при низких температурах на первый взгляд находится в противоречии с высокотемпературными данными (см. рис. 25). В ферромагнетике выше температуры Кюри обычно не наблюдается минимума на зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$, характерного для ферримангнетиков. Однако в действительности данные, полученные о магнитном моменте при высоких температурах, не могут объясняться и ферримангнетизмом, поскольку в этом случае μ_{eff} при 300 К должна стремиться к значению $7,07 \mu_B$, теоретически рассчитанному для системы невзаимодействующих спинов Cr^{3+} ($S = 3/2$) и Mn^{2+} ($S = 5/2$) и показанному на рис. 27 горизонтальной пунктирной линией. В наших экспериментах μ_{eff} в парамагнитной фазе стремится к $10 \mu_B$ при 300 К.

Таким образом, избыточное значение μ_{eff} , отличающееся от расчетного на $3 \mu_B$ при $T = 300 \text{ К}$, не является следствием ферро- или ферримангнитных корреляций. Его можно объяснить вкладом еще одной магнитной подсистемы, которой могут быть органические молекулы хромонов.

Представляется неслучайным, что в минимуме зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ при 5 К значение μ_{eff} равно расчетному значению $\mu_{\text{eff}} = g(S_{\text{Cr}}(S_{\text{Cr}} + 1) + S_{\text{Mn}}(S_{\text{Mn}} + 1))^{1/2} = 7,07 \mu_B$ (см. рис. 25). При температуре 10 К триплетный парамагнетизм хромонов практически «замораживается», а ферромагнитное упорядочение еще не возникает (температура больше T_C). Поэтому вклад в μ_{eff} дают только слабо взаимодействующие ионы Cr^{3+} и Mn^{2+} . Этим объясняется значение $\mu_{\text{eff}} = 7,07 \mu_B$ в минимуме зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$, а также наличие самого минимума.

Таким образом, установлено, что соединение *IV* является парамагнетиком с низколежащими термовозбужденными состояниями молекул хромонов. При низких температурах вблизи 2 К парамагнитные состояния замораживаются, и соединение становится диамагнитным.

Соединение *V* является парамагнетиком, в котором вклад в магнитные свойства вносят ионы Cr^{3+} , а при температурах выше 2 К наблюдается добавочный магнитный момент, связанный с термостимулированным парамагнетизмом молекул хромонов.

Магнитный момент соединения *VI* при высоких температурах (в парамагнитной области (3–300 К) состоит из вкладов парамагнитных ионов Cr^{3+} и Mn^{2+} и вклада триплетных термоиндуцированных состояний хромонов, чувствительных к освещению. При низких температурах (2–3 К) триплетный магнетизм органических молекул замораживается и

наблюдается дальний ферромагнитный порядок в двумерной подрешетке оксалатов металлов. Температура Кюри $T_c = 3$ К в нулевом магнитном поле. Ферромагнитное упорядочение в соединении VI нечувствительно к освещению образцов УФ или белым светом.

Полученные результаты указывают на возможные пути совершенствования синтеза фотохромных магнетиков. Для эффективного управления ферромагнитной подсистемой спинов металлов необходимо, чтобы термоиндуцированные спины фотохромной подсистемы не вымораживались при температурах ферромагнитного упорядочения. Этого можно достичь либо повышением T_c для анионной подсистемы, либо уменьшением энергии активации триплетных состояний E в катионной подсистеме. Пересечение температурных областей существования ферромагнитного упорядочения и триплетных термоиндуцированных состояний приведет к включению спинов фотохромных молекул в ферромагнитные взаимодействия. В этом случае ожидается, что фотостимулированные преобразования структуры фотохромных молекул будут эффективно влиять на ферромагнитное упорядочение.

Литература

1. Bernard S., Riviere E. and Yu P., Chem. Mater., 2001, 13, 159.
2. Bernard S. and Yu P. Chem. Commun., 2000, 65.
3. Алдошин С. М., Санина Н. А., Надточенко В. А., Юрьева Е. А., Минкин В. И., Волошин Н. А., Икорский В. Н., Овчаренко В. И. Изв. АН. Сер. хим., 2007, № 6, с. 1055 [S. M. Aldoshin, N. A. Sanina, V. A. Nadochenko, E. A. Yur'eva, V. I. Minkin, N. A. Voloshin, V. N. Ikorskii, V. I. Ovcharenko, Russ.Chem.Bull., 2007, V. 56, No. 6, p. 1095 Engl.Transl)].
4. Aldoshin S. M., Sanina N. A., Minkin V. I., Voloshin N. A., Ikorskii V. N., Ovcharenko V. I., Smirnov V. A., Nagaeva N. K., J.Mol. Structure, 2007, 826, p. 69.
5. Зорина Л. В., Хасанов С. С., Шибеева Р. П., Шевякова И. Ю., Котов А. И., Ягубский Э. Б. Кристаллография, 2004, 49, 1113 [Crystallogr. Repts, 2004, 49 (Engl. Transl.)].
6. Shibaeva R., Khasanov S., Zorina L., Simonov S., Shevyakova I., Kushch L., Buravov L., Yagubskii E., Boudron S., Meziere C., Batail P., Canadell E., and Yamada J., Phys. J. IV (Fr.), 2004, 114, 481.
7. Shevyakova I., Buravov L., Tkacheva V., Zorina L., Khasanov S., Simonov S., Yamada J., Canadell E., Shibaeva R., and Yagubskii E., Adv. Funct. Mater., 2004, 14, 660.

8. *Simonov S. V., Shevyakova I. Yu., Zorina L. V., Khasanov S. S., Buravov L. I., Emel'yanov V. A., Canadell R. E. and Shibaeva P., Yagubskii E. B., Mater. J. Chem., 2005, 15, 2476.*
9. *Prokhorova T. G., Khasanov S. S., Zorina L. V., Buravov L. I., Tkacheva V. A., Baskakov A. A., Morgunov R. B., Gener M., Canadell E., Shibaeva R. P., and Yagubskii E. B., Adv. Funct. Mater., 2003, 13, 403.*
10. *Shibaeva R. P., Yagubskii E. B., Canadell S. E., Khasanov S., Zorina L. V., Kushch L. A., Prokhorova T. G., Shevyakova I. Yu., Buravov L. I., Tkacheva V. A., and Gener M., Synth. Met., 2003, 133–134, 373.*
11. *Morgunov R. B., Baskakov A. A., Dunin-Barkovskiy L. R., Khasanov S. S., Shibaeva R. P., Prokhorova T. G., Yagubskii E. B., Kato T., and Tanimoto Y., J. Phys. IV (Fr.), 2004, 114, 335.*
12. *Gruselle M., Train C., Villain F., Ovanesyan N. S., Makhaev V. D., and Cordier C., Mendelev Comm., 2004, 284.*
13. *Ovanesyan N. S., Makhaev V. D., Aldoshin S. M., Gredin P., Boubekeur K., Train C., and Gruselle M., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2005, 18, 3101.*
14. *Matsuda K. and Irie M., J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 7195.*
15. *Clément R., Decurtins S., Gruselle M., Train C. Monatshefte für Chemie, 2003, 134, 117.*
16. *Алдошин С. М. Изв. АН. Серия хим., 2008, № 4, 704, S. M. Aldoshin, Russian Chemical Bulletin, 2008, v. 57, № 4, 718.*
17. *Aldoshin S. M., Nikonova L. A., Smirnov V. A., Shilov G. V., Nagaeva N. K. Journal of Molecular Structure, 2005, 750, 158.*
18. *Алдошин С. М., Никонова Л. А., Смирнов В. А., Шилов Г. В., Нагаева Н. К., Изв. АН. Сер. хим., 2005, 54, № 9, 2050, [S. M. Aldoshin, L. A. Nikonova, V. A. Smirnov, G. V. Shilov, N. K. Nagaeva, Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2005, Vol. 54, №. 9, 2113.*
19. *Aldoshin S. M., Nikonova L. A., Shilov G. V., Bikanina E. A., Artemova N. K., Smirnov V. A. Journal of Molecular Structure, 2006, V. 794, 1–3, 7, 103.*
20. *Алдошин С. М., Юрьева Е. А., Шилов Г. В., Никонова Л. А., Надточенко В. А., Курганова Е. В., Моргунов Р. Б. Изв. АН. Сер. хим., 2008, № 12, 2541.*
21. *Aldoshin S. M. Journal of Photochemistry and Photobiology, 2008, 200, 19.*
22. *Моргунов Р. Б., Мушенков Ф. Б., Алдошин С. М., Юрьева Е. А., Шилов Г. В. Физика твердого тела, 2009. Т. 51, вып. 8, 1568.*
23. *Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, (1971). 1032 с.*
24. *Hoskins R. H., Soffer B. H. Phys. Rev., 1964, 113, A 420.*
25. *Look D. C., Chaudhuri S., Eaves L. Phys. Rev. Lett., 1982, 49, 1728.*
26. *Горшков О. Н., Демидов Е. С., Тюрин С. А., Чигинева А. Б., Чигиринский Ю. И. Физика твердого тела, 2002, 44, 51.*
27. *Chirico R. D., Carlin R. L., Inorg. Chem., 1980, 19, 3031.*
28. *Chudnovsky E. M., Garanin D. A. Phys. Rev. Lett., 2002, 89, 157, 201–1.*

29. Алдошин С. М., Санина Н. А., Юрьева Е. А., Шилов Г. В., Курганов Е. В., Моргунов Р. Б., Лукьянов Б. С., Минкин В. И. Изв. АН. Сер. хим., 2008, № 12, 2445.
30. Zhang W.-F., Huang Y.-B., Zhu Z.-Q. Journal of materials science letters, 2000, 19, 805–807.
31. Холманский А. С., Теоретическая и экспериментальная химия, 1989, 25, 539.
32. Минкин В. И., Ниворожский Л. Е., Трофимов Н. С. и др. Журнал органической химии, 1975, 11, 828.
33. Локишин В. А., Волошин Н. А., Трофимов Н. С. и др. Известия СК НЦ ВШ, 1983, 1, 68.
34. Kalninsh K. K., Faraday Trans., 1981, 77, 227.
35. Kalninsh K. K. Chem. Phys. Lett., 1981, 79, 427.
36. Кальнинский К. К. Журнал структурной химии, 1998, 39, 787.
37. Morgunov R. B., Mushenok F. B., Aldoshin S. M., Sanina N. A., Yur'eva A., Shilov G. V., Tkachev V. V. New Journal of Chemistry, 2009, 33, 1374.
38. Виноградов Г. А., Мисуркин И. А., Овчинников И. И. Теоретическая и экспериментальная химия, 1976, 12, 723.
39. Nelsen, Ismagilov R. F., Teki Y. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 2200.
40. Oda T. Nakai, Sato K., Shiomi D., Kozaki M., Okada K., Takui T., Synth. Mett., 2001, 121, 1840.
41. Ryu K. S., Chang S. H., Jeong S. K., Oh E. J., Yo C. H. Bull. Korean Chem. Soc., 2000, 21, 238.
42. Pokhodnya K. I., Pejakovic D., Epstein A. J., Miller J. S. Physical Review. B, 2001, 63, 174408.
43. Моргунов Р. Б., Мушенков Ф. Б., Алдошин С. М., Юрьева Е. А. Изв. АН. Сер. хим. (в печати).
44. Morgunov R. B., Mushenok F. B., Aldoshi S. M., Yurieva E. A., Shilov G. V., Tanimoto Y., Journal of Solid State Chemistry, 2009 (в печати).
45. Berthet J., Delbaere S., Levi D., Samat A., Guglielmetti R., Vermeersch G. Photochem. Photobiol. Sci. 2002, 1, 665–672.
46. Алдошин С. М., Санина Н. А., Моргунов Р. Б., Федорова О. А., Парамонов С. В., Мушенков Ф. Б., Шилов Г. В., Боженко К. В., Корчагин Д. В. Известия АН. Сер. хим. (в печати).
47. Morita Y., Aoki T., Fukui K., Nakazawa S., Tamaki K., Suzuki S., Fuyuhiko A., Yamamoto K., Sato K., Shiomi D., Naito A., Takui T., Nakasuji K. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 1793.
48. Xu L., Sugiyama T., Huang H., Song Z., Meng J., Matsuura T. Chem. Commun., 2002, 20, 2328.
49. Cameron T. S., Decken A., Kowalczyk R. M., McInnes E. J. L., Passmore J., Rawson J. M., Shuvaev K. V., Thompson L. K., Chem. Comm, 2006, 2277.

В. А. Брень, А. Д. Дубоносов, А. В. Цуканов

НИИ физической и органической химии
Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2.
Южный научный центр
Российской Академии наук,
Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ КЕТОЕНАМИНОВ

Предисловие

В марте 2010 г. – юбилейная дата – праздник не только для руководителя одной из ведущих химических школ России академика В. И. Минкина, отмечающего свое 75-летие, но и для всех его соратников-сотрудников, друзей и близких.

В качестве скромного презента мы, его ученики, подготовили краткий обзор о некоторых свойствах интересного класса соединений – аминovinилкетонoв. В большом разнообразии фундаментальных вопросов химии, интересующих нашего академика, отдельным мотивом можно отметить исследования систем с кратными связями, электронных взаимодействий в них, процессов изомеризации и перегруппировок. Ученые старшего поколения помнят, каким ярким событием была защита Владимиром Исааковичем докторской диссертации, в которой было описано новое явление – атропизомерия в азометинах. Привлечение квантовой химии, математического аппарата и современных физических методов для исследования молекулярных процессов позволило Владимиру Иса-

аковичу в сотрудничестве с Юрием Андреевичем Ждановым и другими учеными одними из первых в СССР развить ряд новых научных направлений. Настольными книгами многих российских и зарубежных ученых стали «Корреляционный анализ в органической химии» (Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, 1966 г.), «Молекулярный дизайн таутомерных систем» (В. И. Минкин, Л. П. Олехнович, Ю. А. Жданов, 1977 г.), учебники В. И. Минкина с сотр. по квантовой химии. Именно в эти годы формировалась одна из мощных научных школ под руководством будущего академика Российской Академии наук, который своим интеллектом, как магнитом, группировал вокруг себя молодых способных химиков, физиков, математиков.

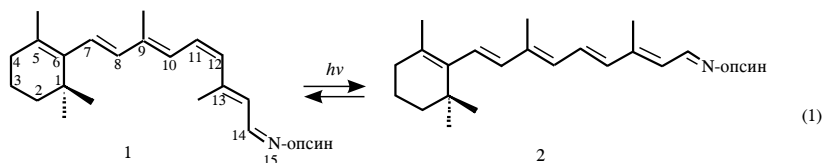
Среди синтезированных и исследованных систем авторами представленного здесь обзора и их коллегами следует выделить полиеновые азометины (основность и передача электронных влияний в реакционных сериях, прототропные равновесия в сопряженных кислотах), гетероциклические кето-(тион-)енамины, их ацильные, полиеновые прозводные, металлоорганические и комплексные соединения с их таутомерными и фотохромными свойствами. Работы последних лет позволили создать, исследовать и запатентовать ряд оптических химических сенсоров для определения разнообразных катионов и анионов.

Все эти достижения стали возможны благодаря атмосфере творчества и внимания со стороны руководителя Школы, его личному участию. Мы поздравляем Владимира Исаковича с юбилейной датой, желаем ему здоровья и больших творческих побед на благо отечественной науки.

*Сотрудники лаборатории реакционной
способности органических соединений
НИИ ФОХ*

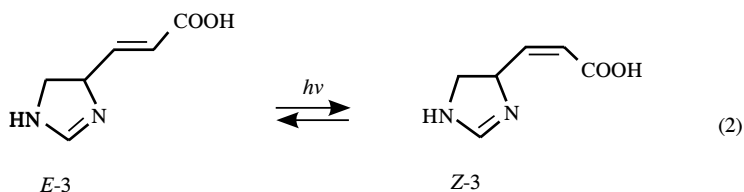
Введение

Фотохимические *Z/E*- и *E/Z*-изомеризации по связи $C=C$ являются объектом интенсивного исследования на протяжении последних десятилетий [1–12]. Этот интерес стимулирован в первую очередь тем, что такие «простые» олефины, как стирол и стильбен, служат удобными моделями для изучения фотоизомеризации не только в химии, но и в биологических процессах. Важнейшим примером реакций такого рода в живой природе является *Z/E*-изомеризация (1) светочувствительного белка палочек сетчатки глаза позвоночных животных и зрительных клеток беспозвоночных – родопсина – шиффова основания 11-*цис*-ретиналя **1** с белковым фрагментом (опсином) в форму **2** [13, 14].

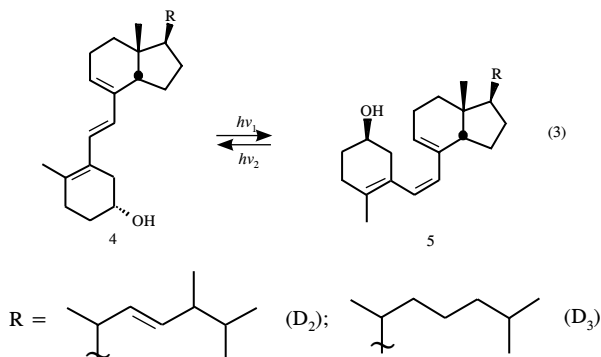


Сходные по характеру изомеризационные процессы наблюдаются также в бактериородопсине – мембранном белке микроорганизмов класса *Halobacterium halobium*, в котором ретиналевый фрагмент может находиться как в полностью *транс*-конфигурации, так и в 13-*цис*-форме [15–17].

Процессы *E/Z*-фотоизомеризации (2) урокановой кислоты **3** – одного из главных соединений, отвечающих за поглощение ультрафиолетового (УФ) излучения эпидермисом животных и человека, выполняют роль своеобразного естественного «зонтика», предохраняющего кожу от избыточного солнечного света [18–20].



Одной из стадий превращения провитаминов холекальциферола и эргокальциферола в витамин D под действием УФ-света является *E/Z*-превращение (3) тахистерола **4** в провитамин **5** [21, 22].

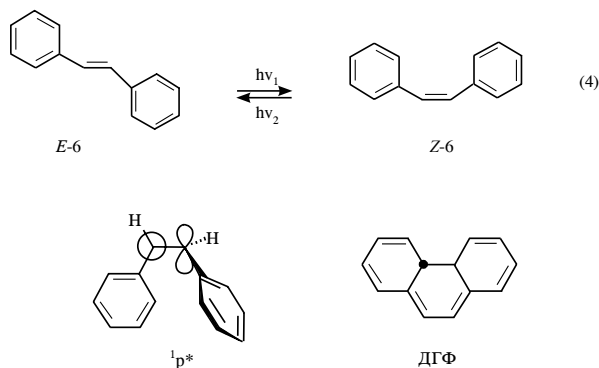


Изомеризации по двойной связи $C=C$ играют важную роль в фотохимии фитохрома – фотосенсорного голубого пигмента из группы сложных белков хромопротеидов, который, в частности, отвечает за действие «биологических часов» [23]. *E/Z*-Фотоизомеризации активно изучались также на примере различных каротиноидов – природных пигментов – полиненасыщенных соединений терпенового ряда, защищающих человека от фотодерматозов, а также играющих важную роль в механизме зрения [24–26], ненасыщенных аминокислот и пептидов [27, 28], нуклеозидов и дезоксирибонуклеиновых кислот [29, 30], порфиринов [31], стероидов [32], сфинголипидов [33], билирубина – одного из конечных продуктов распада гемоглобина в животных организмах [34] и полиенового макролидного антибиотика нистатина, продуцируемого *Streptomyces noursei* [35].

1. Механизмы изомеризации алкенов

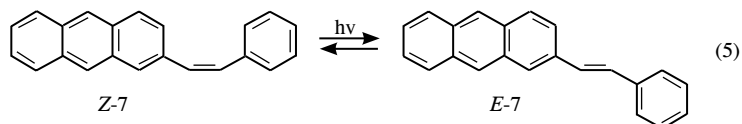
E/Z-Фотоизомеризация стильбена **6** в настоящее время является одной из наиболее досконально изученных реакций в возбужденном состоянии (см., например, обзор [1]). Для установления механизма и описания поверхности потенциальной энергии (ППЭ) изомеризации

использовались данные экспериментов стационарного облучения, различных видов импульсного фотолиза, а также современные квантово-химические расчеты [6, 7]. Прямое облучение стильбена приводит к взаимной изомеризации (4) между 1E и 1Z формами путем дезактивации перпендикулярно возбужденного синглетного состояния $^1P^*$, в некоторой степени сопровождающейся циклизацией Z -изомера в дигидрофенантрен (ДГФ). Однако последний играет незначительную роль во взаимопревращении Z - и E -изомеров, поскольку образует Z -форму стильбена как фотохимически, так и термически.



Дезактивация состояния $^1P^*$ приводит к практически равным количествам изомеров 1Z и 1E . Аналогичным образом, триплетная сенсibilизация процесса (4) происходит с примерно одинаковыми квантовыми выходами Z/E - и E/Z -изомеризации ($\phi_{Z/E} \approx \phi_{E/Z}$), а дезактивация скрученного возбужденного триплетного состояния $^3P^*$ с равной вероятностью ведет к образованию изомеров 1E и 1Z .

Этот механизм изомеризации по связи $C=C$ долгое время считался применимым к большинству этиленовых соединений, однако в начале 1980-х годов было обнаружено, что замещение одной из фенильных групп в стильбене 2-антрильной группой приводит к необратимой Z/E -изомеризации (5), не сопровождающейся обратной E/Z -изомеризацией. Более того, эта необратимая изомеризация является адиабатическим процессом в триплетном состоянии по квантово-цепному механизму ($\phi_{Z/E}$ увеличивается на порядок с ростом концентрации Z -изомера стирилантрацена 7) [8].



Количество работ по необратимой, обратной и двойственной фотоизомеризации в триплетном состоянии стильбена и его производных продолжает расти. В табл. 1 представлены для сравнения характеристики обратной $Z \rightleftharpoons E$ - и необратимой Z/E -изомеризации стильбена и 2-стирилантрацена.

Таблица 1

Основные характеристики обратной ($Z \rightleftharpoons E$) и необратимой ($Z \rightarrow E$) фотоизомеризации арилэтиленов 6 и 7

№	Возбужденное состояние	Обратимость изомеризации	Фото-стационарное состояние	Квантовые выходы		Время жизни интермедиата	Интермедиат на ППЭ
				$\Phi_{Z \rightarrow E}$	$\Phi_{E \rightarrow Z}$		
6	Синглет	$Z \rightarrow E$, $E \rightarrow Z$	$Z+E$	0,4–0,5	0,5	< 1 пс	Перпендикулярно-возбужденный синглет $^1P^*$
	Триплет	(только при Т-Т сенсibilизации) $Z \rightarrow E$, $E \rightarrow Z$	$Z+E$	0,5	0,5	60 нс	Скрученный триплет $^3P^*$
7	Синглет	Изомеризация не наблюдается					
	Триплет	$Z \rightarrow E$	E (100%)	> > 1	0	100 мкс	Транс-триплет $^3E^*$

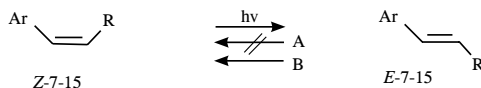
Как указывалось выше, для стильбена 6 характерна обратимая $Z \rightleftharpoons E$ -фотоизомеризация в возбужденном синглетном состоянии путем дезактивации перпендикулярно возбужденного интермедиата $^1P^*$, однако при триплет-триплетной сенсibilизации реакция идет через образование скрученного триплетного интермедиата $^3P^*$, обладающего сравнительно малым временем жизни. В противоположность этому 2-стирилантрацен

претерпевает процесс необратимой фотоизомеризации в триплетном возбужденном состоянии путем адиабатической конверсии из состояния $^3Z^*$ в $^3E^*$ -конформер. Последний обладает весьма значительным временем жизни и дезактивируется в 1E -форму путем мономолекулярного процесса либо путем межмолекулярного переноса энергии $^3E^* + ^1Z \rightarrow ^1E + ^3Z^*$, представляющего собой квантово-цепной процесс. Причина такой значительной разницы в свойствах состоит в том, что величина энергии триплетного состояния при обратимых изомеризациях существенно понижается в случае необратимого фотопроцесса [8].

Табл. 2 иллюстрирует характер влияния различных ароматических заместителей на направление изомеризационного процесса. Можно выделить несколько типов изомеризационных процессов в возбужденном триплетном состоянии: для 2-стирилнафталина, 3-стирилхризена и 1-стирилпирена наиболее характерна обратимая Z/E -изомеризация, тогда как Z -1- и 9-стирилантрацены и 3-стирилперилен необратимо изомеризуются в E -изомер [8]. В некоторых случаях двойная связь $C=C$ вообще не способна к изомеризации вследствие особо быстрой дезактивации состояния $^3Z^*$ в исходный Z -изомер либо из-за высокого барьера вращения вокруг двойной связи, не преодолеваемого молекулой за время жизни возбужденного состояния. К первому варианту относится стирилферроцен, вступающий в малоэффективный процесс Z/E -изомеризации с квантовым выходом $\phi_{Z \rightarrow E} \approx 10^{-3}$. Второй вариант реализуется для дейтеровинилантрацена, у которого изомеризация отсутствует полностью при $T \leq 280$ K [8].

Таблица 2

Направления изомеризационных процессов и времена жизни возбужденного триплетного состояния арилэтиленов 7-15

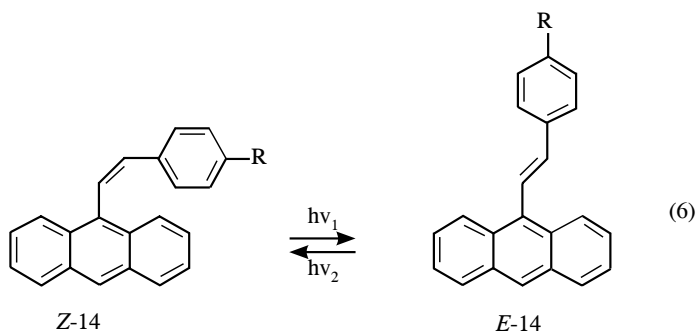


Соединение	Ar	E_T , ккал/моль	τ_T , мкс	
			R = <i>t</i> -Bu	R = Ph
8	9-Фенантрил	61,9		$Z \rightleftharpoons E$, 0,43
9	2-Нафтил	60,9	$Z \rightleftharpoons E$, 0,13	$Z \rightleftharpoons E$, 0,14

Окончание табл. 2

Соединение	Ar	E_T , ккал/моль	τ_T , мкс	
			R = <i>t</i> -Bu	R = Ph
10	3-Хризенил	56,6	$Z \rightleftharpoons E$, 0,36	$Z \rightleftharpoons E$, 0,14
11	8-Флюорантенил	54,2	$Z \rightarrow E$, 25	$Z \rightleftharpoons E$, 0,50
12	1-Пиренил	48,2	$Z \rightarrow E$, 54	$Z \rightleftharpoons E$, 27
13	1-Антрил	42	$Z \rightarrow E$, ~ 100	$Z \rightarrow E$, ~ 100
7	2-Антрил	42	$Z \rightarrow E$, 280	$Z \rightarrow E$, 190
14	9-Антрил	42	$Z \rightarrow E$, ~ 100	$Z \rightarrow E$, ~ 100
15	3-Периленил	35		$Z \rightarrow E$, ~ 100

Растворитель и заместители в фенильном кольце арилэтиленов могут существенно влиять как на обратимость E/Z -изомеризаций, так и на квантовые выходы. Например, для соединения **14** в циклогексане наблюдается необратимая E/Z -фотоизомеризация, тогда как в ацетонитриле – обратимая, с квантовыми выходами $\phi_{Z \rightarrow E} = 0,35$ и $\phi_{E \rightarrow Z} = 0,38$.

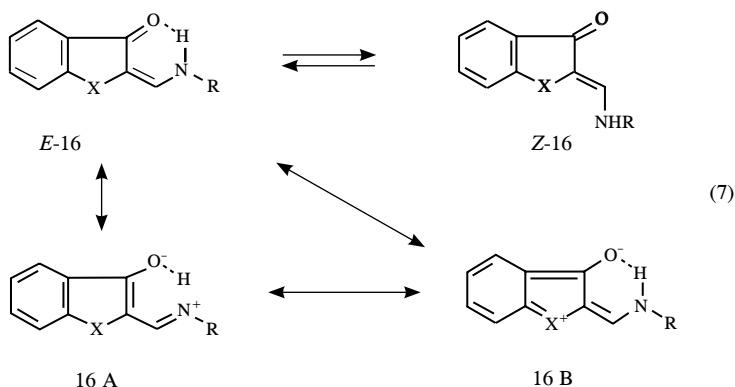


R = CHO (a), CH₃ (b), OCH₃ (c)

Аналогичные процессы найдены и для соединений **14b,c**: в неполярных растворителях (циклогексан) реакция (6) практически необратима ($\phi_{E/Z} = 0,02$), тогда как в ацетонитриле $\phi_{E/Z} = 0,33$.

2. Изомеризации кетоенаминов гетероциклического ряда

По сравнению с тщательно изученной *E/Z*- и *Z/E*-изомеризацией стильбена и его производных данные о фотоизомеризации по связи C=C, сопряженной с кето- или аминогруппами, представлены в литературе гораздо более скромно [например, 37–39]. Для системы **16** нами было показано, что вклад канонических форм **A** и **B** увеличивается с ростом электронодонорности гетероатома в ряду CO < CH₂ < O < S < Se < NCH₃, что способствует образованию прочной внутримолекулярной водородной связи (BMBC) и образованию квазиароматического цикла (схема 7) [40].

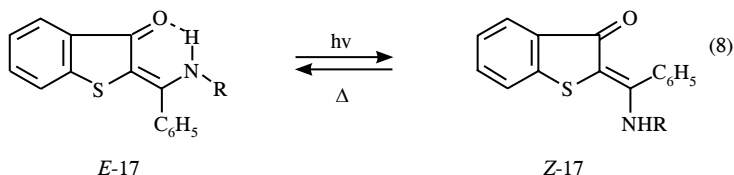


X = CO (a), CH₂ (b), O (c), S (d), Se (e), NCH₃ (f); R = Ar, Alk

Действительно, 2-(*N*-фениламинометил)-1-метилиндол-3(2H)-он **16f** [41] существует исключительно в *E*-кетоенаминной форме с сильной BMBC. В растворах 2-(*N*-фениламинометил)бензо[*b*]тиофен-3(2H)-она **16d**, -1-индан-3(2H)-диона **16a** и -бензо[*b*]фуран-3(2H)-она **16c** устанавливается равновесие *E* и *Z* форм (схема 7, верхняя строка) [42]. Его положение зависит от природы аннелированного к кетоенаминному фрагменту гетероцикла. Константа скорости термической *E/Z*-изомеризации возрастает в ряду гетероатомов X = O > CO > S > NCH₃ с увеличением сольватирующей способности растворителя, а также в присутствии кис-

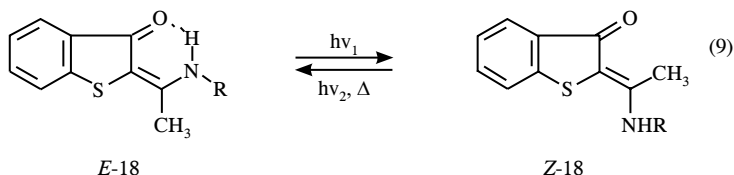
лотного или основного катализатора. Фотохимическая *Z/E*-изомеризация наблюдалась в ряду кетонаминов **16** при $X = O$, *E/Z*-изомеризация при $X = S$ и обратимая $E \rightleftharpoons Z$ -изомеризация в случае $X = CO$.

В последующих работах особое внимание уделялось геометрическим изомеризациям кетонаминов гетероциклического ряда, содержащим объемные заместители при связи $C=C$. *N*-Арил- и *N*-алкилимины 2-бензоил-3-гидроксibenzo[*b*]тиофена **17** существуют в кетонаминной форме, что подтверждается характерными максимумами поглощения в области 440–450 нм [43]. Соединения **17** практически нефотокромны при облучении светом $\lambda_{обл}$ 436 нм при 293 К в большинстве растворителей и не проявляют характерной для *E/Z*-изомеризации сольватохромии с гипсохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения при добавлении к их растворам в неполярных растворителях (гептан, толуол) микродобавок ДМСО или ГМФТА.



Лишь в случае *n*-нитрофенилимина **17** ($R = C_6H_4NO_2-4$) в гептане удается наблюдать незначительные, термически обратимые спектральные изменения (гипсохромный сдвиг максимума поглощения $\Delta\lambda_{\text{макс}} \approx 1\text{--}2$ нм и гипохромный эффект $\Delta\varepsilon_{\text{макс}} \sim 3\text{--}5\%$), соответствующие *E/Z*-фотоизомеризации.

По данным электронной, колебательной и ЯМР 1H спектроскопии имины 2-ацетил-3-гидроксibenzo[*b*]тиофена **18** независимо от типа заместителя *R* и полярности растворителя существуют в кетонаминной форме *E*-**18** [44].



В их ИК спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения кольцевой сопряженной карбонильной группы с частотами 1610–1620 см^{-1} . Электронные спектры поглощения кетоенаминов **18** содержат полосы в области 425–435 нм. Облучение их растворов в длинноволновой полосе поглощения при 293 К ($\lambda_{\text{обл}}$ 436 нм) приводит к быстрой *E/Z*-изомеризации по связи $\text{C}=\text{C}$ до установления фотостационарного состояния $E\text{-18} \rightleftharpoons Z\text{-18}$ (рис. 1).

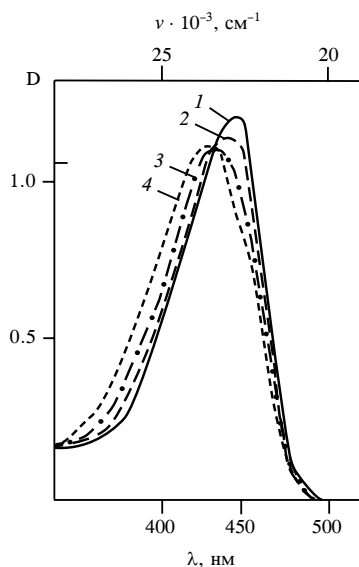
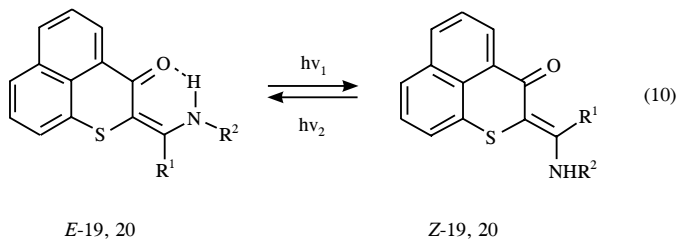


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 2-(*N*-фениламиноэтилиден)бензо[*b*]тиофен-3(2*H*)-она **18a** в гептане до облучения (1), после 5 с (2), 15 с (3), 80 с облучения (4), $\lambda_{\text{обл}}$ 436 нм, $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Обратная *Z/E*-изомеризация может быть осуществлена термически или фотохимически и приводит к полному восстановлению исходного спектра *E*-изомеров **18**. При 293 К константа скорости $k_{Z \rightarrow E}$ имеет порядок $\sim 8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и возрастает в ряду заместителей R: $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-2} \approx \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-2} < \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-2,4,6}$. Облучение фотостационарной смеси *Z*- и *E*-изомеров светом $\lambda_{\text{обл}}$ 313 нм возвращает систему в исходное состояние с квантовым выходом $\phi_{Z \rightarrow E} \sim 0,25$.

Для изучения влияния размера гетероцикла на характер *E/Z*-фотоизомеризационных процессов были исследованы *N*-арил- и *N*-алкилимины

2-ацетил-3-гидроксиафто[1,8-*b*,*c*]тиопирана **19** в сравнении с не содержащими метильной группы при экзоциклическом атоме углерода имидами 3-гидроксиафто[1,8-*b*,*c*]тиопиран-2-карбальдегида **20** [45].

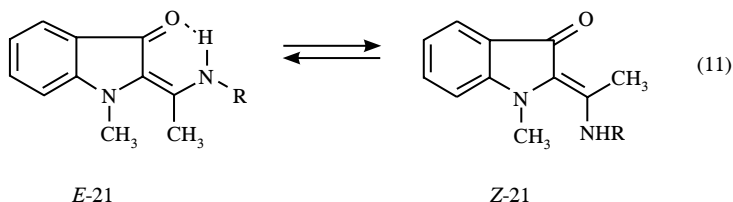


19, $R^1 = CH_3$; **20**, $R^1 = H$; $R^2 = Ar, Alk$

Кетоенамины **19**, **20** обладают поглощением в более длинноволновой области спектра 490–510 нм, чем их пятичленные бензо[*b*]тиофеновые аналоги. Облучение растворов кетоенаминов **19**, **20** в области длинноволнового максимума поглощения светом $\lambda_{обл}$ 436 нм приводит к следующим результатам. Для иминов 3-гидроксиафто[1,8-*b*,*c*]тиопиран-2-карбальдегида **20** наблюдается характерная для *Z/E*-изомеризации спектральная картина с батохромным сдвигом полосы 490–500 нм до установления фотостационарного равновесия между *Z*- и *E*-формами.

Облучение равновесной смеси светом $\lambda_{обл}$ 546 нм приводит к обратной *E/Z*-фотоизомеризации и способствует установлению нового равновесия с меньшим содержанием *E*-изомера. При снятии облучения происходит быстрая термическая *E/Z*-изомеризация с константой скорости $k_{E \rightarrow Z} \sim 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ до восстановления исходной спектральной картины. Имины 2-ацетил-3-гидроксиафто[1,8-*b*,*c*]тиопирана нефотохромны, что позволяет предположить для них *E*-строение с прочной ВМВС.

Дальнейшее усиление стерических напряжений можно ожидать в случае иминов 2-ацетил-3-гидрокси-1-метилиндола **21** [46].



В этих структурах возможны взаимодействия как между объемной электронодонорной группой NCH_3 в цикле и соседним CCH_3 -заместителем, так и между группой CCH_3 и объемным N-арильным фрагментом. Однако *E/Z*-фотоизомеризации кетоенаминов **21** отсутствуют в интервале температур 210–293 К, что свидетельствует о значительном вкладе биполярных резонансных форм типа **A** и **B** (схема 7) в общую структуру молекулы и сильной ВМВС. С целью получения более полной информации о структуре и стерических взаимодействиях в исследованных молекулах проведено исследование люминесцентных свойств кетоенаминов ряда бензо[*b*]тиофена и 1-метилиндола.

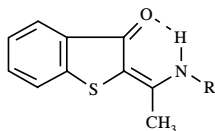
3. Флуоресцентные свойства кетоенаминов

Данные о квантовых выходах, величинах стокова сдвига флуоресценции и структурной релаксации способны прояснить детали стерических взаимодействий заместителей как в электронновозбужденном, так и основном состояниях. Мы рассмотрели спектрально-люминесцентные свойства содержащих объемные группы иминов 2-ацетил-3-гидроксибензо[*b*]тиофена **18** и 2-ацетил-3-гидрокси-1-метилиндола **21**, сравнив их с соответствующими свойствами кетоенаминов **16d** ($\text{X} = \text{S}$) и **16f** ($\text{X} = \text{NCH}_3$) [47].

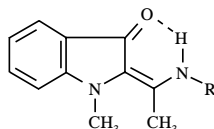
Кетоенамины **18** обладают при 293 К малоинтенсивной флуоресценцией ($\phi \sim 10^{-2}$) с небольшой величиной стоковых сдвигов $\Delta\nu$ 1030–1660 cm^{-1} (табл. 3). Кетоенамины **21** в тех же условиях проявляют интенсивную флуоресценцию (ϕ 0,4–0,5), причем стоков сдвиг для N-арилиминов **21a,b,d** достаточно велик ($\Delta\nu = 4440\text{--}5320 \text{ cm}^{-1}$). Увеличение квантового выхода флуоресценции иминов ряда N-метилиндола **21** по сравнению с имидами бензо[*b*]тиофенового ряда **18** согласуется с данными о близком расположении низшего возбужденного состояния $\pi\pi^*$ к $n\pi^*$ -уровням бензо[*b*]тиофеновой системы, что способствует безызлучательной дезактивации энергии. Наличие электронодонорной группы NCH_3 в цикле 1-метилиндола вызывает значительное понижение уровня $S_{\pi\pi^*}$ молекул **21** (как, например, в молекуле акридинона) и способствует эффективной флуоресценции.

Таблица 3

Флуоресцентные характеристики кетонаминов **18** и **21** при 293 К



18

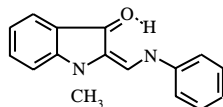


21

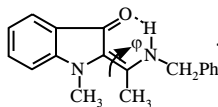
№	R	Растворитель	Спектр поглощения, $\nu_{\text{макс}} \times 10^{-3},$ см^{-1}	Спектр флуоресценции, $\nu_{\text{макс}} \times 10^{-3},$ см^{-1}	Стоксов сдвиг, $\Delta\nu,$ см^{-1}
18a	C_6H_5	Гептан	23,11	21,45	1660
18d	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-2$	Гептан	23,02	21,73	1290
18e	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,4$	CH_3CN	23,80	22,77	1030
21a	C_6H_5	Толуол	24,44	20,00	4440
21b	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4$	Толуол	24,49	19,62	4870
21d	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}-4$	CH_3CN	24,43	19,11	5320
21e	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	CH_3CN	22,55	20,63	1920

Однако это не объясняет уменьшения стоксова сдвига флуоресценции кетонаминов **18** от 1660 до 1030 см^{-1} при усилении стерических взаимодействий и увеличении $\Delta\nu$ от 4440 до 5320 см^{-1} в молекулах кетонаминов **21** (см. табл. 3).

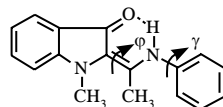
В связи с этим был рассмотрен ряд молекул – производных 1-метилиндола, в котором происходит последовательное увеличение стерических взаимодействий:



16f



21e



21a

Эти взаимодействия могут приводить, во-первых, к выходу С-метильной группы из плоскости молекулы и некоторому скручиванию связи $\text{C}=\text{C}$ (по данным [48] $\phi \sim 10^\circ$), во-вторых, может происходить поворот на угол γ фенильного заместителя. Поскольку $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ -возбуждение

связано с переносом заряда от аминогруппы на электроноакцепторную карбонильную группу, а копланаризация структуры проявляется в значительном гипсохромном сдвиге длинноволновой полосы поглощения до 22550 см^{-1} (**21e**) и 24440 см^{-1} (**21a**) и одновременном уменьшении ее экстинкции по сравнению с плоской молекулой **16f** (рис. 2) [47].

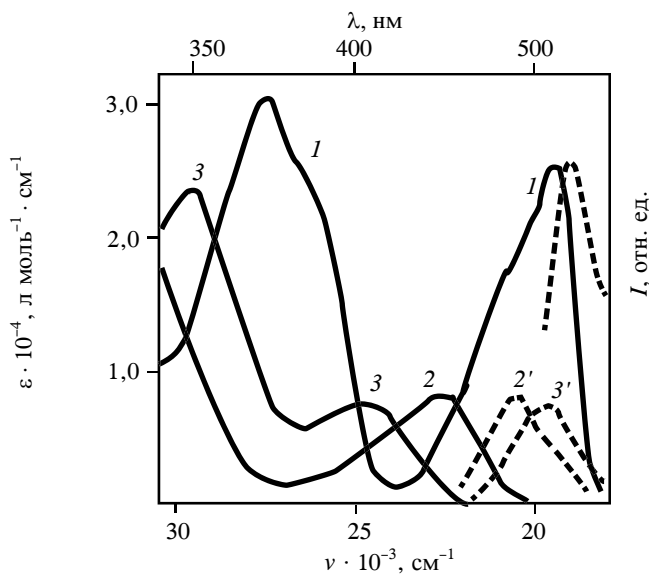


Рис. 2. Электронные спектры поглощения и флуоресценции в этаноле при 298 К фенилимина 3-гидрокси-1-метилиндола **16f** (*I* и *I'*), бензилимина 2-ацетил-3-гидрокси-1-метилиндола **21e** (*2* и *2'*) и фенилимина 2-ацетил-3-гидрокси-1-метилиндола **21a** (*3* и *3'*)

В то же время положение полос флуоресценции соединений **16f** и **21a** практически не отличается, что приводит к изменению величины стоксового сдвига от 330 см^{-1} (**16f**) до 4640 см^{-1} (**21a**) (табл. 4) и уменьшению квантового выхода флуоресценции ϕ с 0,26 до 0,005 соответственно. Можно предположить, что в акомпанарных молекулах кетонамина **21a** в возбужденном синглетном состоянии наблюдается адиабатическая структурная релаксация, приводящая к образованию уплощенной флуоресцирующей формы, близкой по геометрии к структуре плоской молекулы **16f**.

Таблица 4

Положение максимума ($\nu_{\text{макс}}$) и стоксов сдвиг ($\Delta\nu$) флуоресценции
кетонаминов **16f**, **21e** и **21a**

№	Температура, К					
	298				77	
	Этанол		ПММА		Изопентан	
	$\nu_{\text{макс}} \times 10^{-3},$ см^{-1}	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{макс}} \times 10^{-3},$ см^{-1}	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{макс}} \times 10^{-3},$ см^{-1}	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
16f	18,87	330	18,95	250	18,97	230
21e	20,80	1600	21,20	1200	21,60	800
21a	19,84	4640	20,80	3680	21,20	3280

Доказательством такого процесса, как правило, служит коротковолновое смещение спектров флуоресценции при увеличении вязкости среды. Действительно, в матрицах полиметилметакрилата при 298 К, когда структурная релаксация затруднена, наблюдается заметное коротковолновое смещение спектра флуоресценции кетонамина **21a** (на 960 см^{-1}). В стеклообразных растворах при 77 К коротковолновое смещение составляет 1360 см^{-1} при неизменных спектрах поглощения. В этих же условиях положение максимума плоской молекулы имина **16f** изменяется всего на $80\text{--}100 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, затруднение ориентационной релаксации растворителя вносит несущественный вклад в коротковолновый сдвиг спектра флуоресценции.

При плавном понижении температуры глицеринового раствора соединения **21a** наблюдается монотонное смещение максимума спектра флуоресценции в коротковолновую область без изменения формы полосы. Зависимость $\nu_{\text{макс}}$ от Т (рис. 3) описывается характерной S-образной кривой.

Приведенные данные свидетельствуют о существовании процесса адиабатической структурной релаксации в возбужденном состоянии. В основном состоянии происходит процесс возврата к исходной акупланарной структуре. Основной координатой структурной релаксации является торсионный угол γ N-фенильного кольца, меньший вклад вносит уплощение по связи $\text{C}=\text{C}$ (угол ϕ). Действительно, в молекуле бензилимина **21e**, спектральные свойства которого не зависят от угла разворота

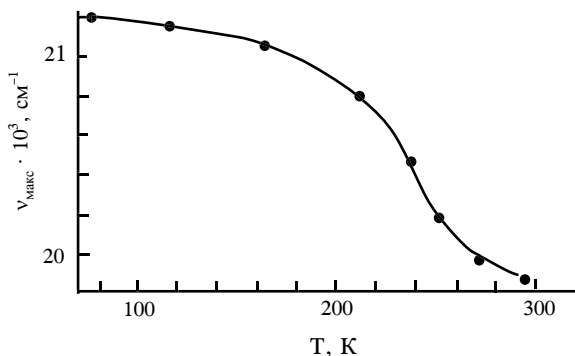
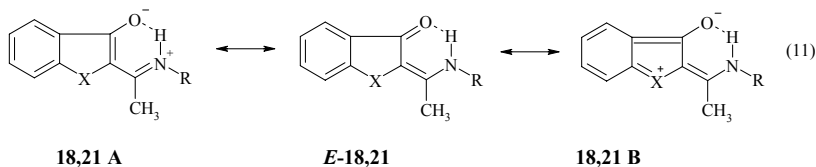


Рис. 3. Зависимость максимума флуоресценции фенилимина 2-ацетокси-3-гидрокси-1-метилиндола **21a** от температуры

несопряженного фенильного заместителя, стоксов сдвиг при затруднении структурной релаксации уменьшается всего на 400 cm^{-1} (см. табл. 4).

Таким образом, рассмотрение спектрально-люминесцентных свойств кетонаминов ряда бензо[*b*]тиофена и 1-метилиндола позволяет заключить, что фотовозбуждение их растворов приводит к двум конкурирующим процессам: а) *E/Z*-изомеризации, б) флуоресценции, связанной со структурной релаксацией. Для иминов 2-ацетил-3-гидрокси-1-метилиндола **21** преобладает излучение поглощенной энергии и практически отсутствует *E/Z*-изомеризация. Для стерически напряженных иминов 2-ацетил-3-гидроксибензо[*b*]тиофена **18** характерна малоинтенсивная флуоресценция и эффективная *E/Z*-изомеризация при комнатной температуре. Глубинной причиной такого различия в свойствах несомненно является описанный ранее вклад канонических форм **A** и **B** в структуру кетонаминов (см. схему 7).

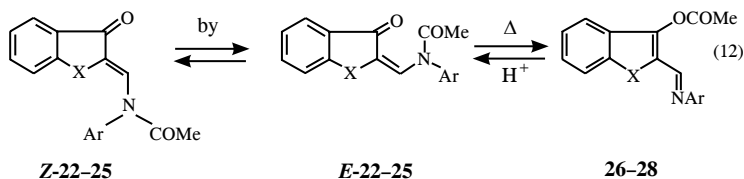


18, X = S; **21**, X = NCH₃

Вклад формы **B** увеличивается с ростом электронодонорности группы X: $S < NCH_3$. Избыточный отрицательный заряд на карбонильном кислородном атоме производных 1-метилиндола способствует образованию чрезвычайно прочной ВМВС, блокирующей *E/Z*-фотоизомеризацию, а структурная жесткость квазиароматического цикла обеспечивает высокую эффективность флуоресценции.

4. Фотохромные ацилированные кетонамины

Фотохромизм пятичленных бензо[*b*]аннелированных гетероциклических ацилированных кетонаминов **23** основан на оригинальном механизме (12), включающем фотоинициированную *Z/E*-изомеризацию относительно экзоциклической связи C=C и последующую термическую N→O миграцию ацетильной группы [49–51].



X = O (**22**), S (**23**, **26**), Se (**24**, **27**), Te (**25**, **28**)

Эта перегруппировка (на примере соединений **23**) первоначально использовалась для абиотического аккумуляирования световой энергии [49]. Модификация ацилированных кетонаминов **23** придает им свойства молекулярных переключателей [50, 52], фотохромных pH-сенсоров [53] и хемосенсоров для определения катионов металлов [52, 54]. Нами было исследовано влияние гетероатома X на фотохромные свойства соединений **22–25**.

Структура ацилированных кетонаминов **22–25** по данным ИК, электронной и ЯМР ^1H спектроскопии соответствует N-ацилированным *Z*-изомерам. В их электронных спектрах поглощения наблюдается батохромный сдвиг длинноволнового максимума, связанный с увеличением электронодонорных свойств гетероатома X (табл. 5). Облучение соединений **23–25** в растворах в области длинноволнового поглощения приводит к *Z/E*-изомеризации по связи C=C и быстрой термической N→O миграцией ацетильной

группы с образованием О-ацетильных изомеров (схема 12, рис. 4). Фотохимические свойства кислородсодержащего ацилированного кетонамина **22** ограничены стадией фото- и термически обратимой *Z/E*-изомеризации. Квантовые выходы фотоиницированных реакций **23**→**26**, **24**→**27** и **25**→**28** увеличиваются с ростом радиуса гетероатома X : S < Se < Te.

Таблица 5

Спектральные и фотохимические характеристики соединений **22–25** в толуоле (Ar = Ph)

№	X	Поглощение		ϕ^*
		$\lambda_{\text{макс}}$ [нм]	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$, л · моль ⁻¹ см ⁻¹	
22	O	380	1,52	–
23	S	425	1,08	0,60
24	Se	435	1,02	0,66
25	Te	455	0,59	0,70

* Квантовый выход N→O ацильного переноса.

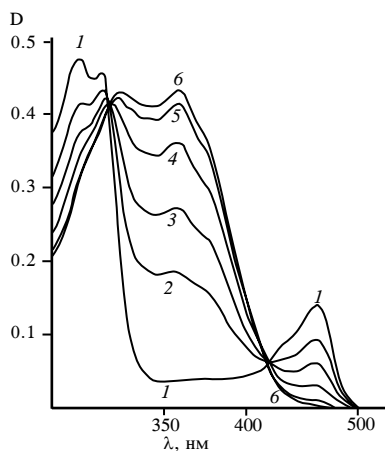


Рис. 4. Электронные спектры поглощения соединения **25** (Ar = Ph) в толуоле: до облучения (1); после 5 с (2); 10 с (3); 20 с (4); 40 с (5); 60 с (6) облучения ($\lambda_{\text{обл}} = 436$ нм, $C = 2,5 \cdot 10^{-5}$ М)

Бензо[*b*]тиофеновые и бензо[*b*]селенофеновые кетонамины **23**, **24** проявляют слабую флуоресценцию при комнатной температуре ($\lambda_{\text{макс}} = 470\text{--}480$ нм), интенсивность которой падает до нуля при образовании О-ацетильных изомеров **26**, **27**. Бензо[*b*]теллурофеновые кетонамины **25** не обладают флуоресцентными свойствами. Полученные при облучении О-ацетильные изомеры **28** стабильны в растворах, однако в условиях кислотного катализа легко образуют исходную N-ацетильную форму **25**. Константы скорости термической О→N миграции ацетила ($C_{26} = C_{27} = C_{28} = C_{\text{CCl}_3\text{COOH}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ М; Ar = Ph) возрастают в ряду: Te ($1,1 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹) < Se ($4,2 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹) < S ($1,0 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹). Цикл N→O и О→N ацильных перегруппировок может быть осуществлен многократно при использовании гетерогенных катализаторов.

Литература

1. Saltiel J., Sun Y.-P. In *Photochromism (Revised Edition)*. Eds. H.Dürr, H.Bouas-Laurent, Elsevier Science B. V., Amsterdam, Neth., 2003. P. 64–164.
2. Bouas-Laurent H., Dürr H. // *Pure Appl. Chem.* 2001. V. 73. N 4. P. 639–665.
3. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds (Topics in Applied Chemistry). Eds. J.C. Crano, R. Guglielmetti. Plenum, New York, 1999. V. 1. 376 p. V. 2. 473 p.
4. *Organic Photochromes*. Ed. A.V. Eltsov. Consultants Bureau, New York and London, 1990. 280 p.
5. Fengqiang Z., Motoyoshiya J., Nishii Y., Aoyama H., Kakehi A., Shiro M. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 2006. V. 184. P. 44–49.
6. Tsumura K., Furuya K., Sakamoto A., Tasumi M. // *J. Raman Spectrosc.* 2008. V. 39. P. 1584–1591.
7. Improtora R., Santoro F. // *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. P. 10058–10067.
8. Arai T. // *Mol. Supramol. Photochem.* 1999. P. 131–167.
9. Dou Y., Wu W., Tang H., Allen R. E. // *Chem. Phys.* 2008. V. 353. P. 104–108.
10. Polo A. S., Itokazu M. K., Frin K. M., de Toledo Patrocênio A. O., Iha N. Y. M. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. P. 1669–1680.
11. Yang L.-Y., Harigai M., Imamoto Y., Kataoka M., Ho T.-I., Andrioukhina E., Federova O., Shevyakov S., Liu R. S. H. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2006. V. 5. P. 874–882.
12. Parthasarathy A., Kaanumalle L. S., Ramamurthy V. // *Org. Lett.* 2007. V. 9. № 24. P. 5059–5062.
13. *Chemistry and Biology of Synthetic Rethenoids*. Eds. M. Dawson, W. Okamura. CRC Press, Boca Raton, FL., 1990. 632 p.

14. Lee H. M., Kim J., Kim C.-J., Kim K. S. // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. № 15. P. 6549–6559.
15. Kim J. E., Mathies R. A. // *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. № 37. P. 8508–8515.
16. Ye T., Friedman N., Gat Y., Atkinson G. H., Sheves M., Ottolenghi M., Ruhman S. // *J. Phys. Chem. A*. 1999. V. 103. № 24. P. 5122–5130.
17. Ruhman S., Hou B., Friendman N., Ottolenghi M., Sheves M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 30. P. 8854–8858.
18. Morrison H., Deibel R. M. // *Photochem. Photobiol.* 1986. V. 43. № 6. P. 663–665.
19. De Fine O. F., Wult H. C., Crosby J., Norval M. // *Acta Dermato-Venereol.* 1999. V. 79. № 6. P. 426–430.
20. Ryan W. L., Levy D. H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 5. P. 961–966.
21. Jacobs H. J. C., Havinga E. // *Adv. Photochem.* 1979. V. 11. P. 305–377.
22. Теренецкая И. П., Ренеев Ю. А. // *Хим. выс. энергий.* 1996. Т. 30. № 6. С. 418–422.
23. Braslavsky S. E. // *Pure Appl. Chem.* 1984. V. 56. № 9. P. 1153–1156.
24. Molnar P. // *Arch. Biochem. Biophys.* 2009. V. 483. P. 156–164.
25. Molnar P., Deli J., Matus Z., Toth G., Renneberg D. // *Helv. Chim. Acta.* 2000. V. 83. № 7. P. 1535–1541.
26. Molnar P., Deli J., Toth G., Haeberli A., Pfander H. // *Helv. Chim. Acta.* 2002. V. 85. № 5. P. 1327–1339.
27. Kubica Z., Kozlecki T., Rzeszutarska B. // *Chem. Pharm. Bull.* 2000. V. 48. № 2. P. 296–297.
28. Chen O., Glaser R., Likhtenshtein G. I. // *J. Biochem. Biophys. Methods.* 2008. V. 70. P. 1073–1079.
29. Saito Y., Matsumoto K., Takeuchi Y., Bag S. S., Kodate S., Morii T., Saito I. // *Tetrahedron Lett.* 2009. V. 50. P. 1403–1406.
30. Juskowiak B., Chudak M., Takagi N., Takagi M. // *Pol. J. Chem.* 2002. V. 76. № 1. P. 83–93.
31. Sugimoto H., Kuramoto K., Inoue K. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 2002. № 15. P. 1826–1830.
32. Timberlake L. D., Morrison H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 15. P. 3618–3632.
33. Spanu P., Rassu G., Pinna L., Battistini L., Casiraghi G. // *Tetrahedron.* 1997. V. 8. № 19. P. 3237–3243.
34. Cheng L., Lightner D. A. // *Photochem. Photobiol.* 1999. V. 70. № 6. P. 941–948.
35. Vasilescu M., Bandula R., Lupan L. // *Rev. Roum. Chim.* 1996. V. 41. № 11–12. P. 945–951.
36. Mollerstedt H., Wennerstrom O. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2001. V. 139. № 1. P. 37–43.

37. Новые направления химии тиофена / под ред. Я. Л. Гольдфарба. М.: Наука, 1976. 423 с.
38. Agyin J. K., Timberlake L. D., Morrison H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 34. P. 7945–7953.
39. Garcia-Exposito E., Gonzalez-Moreno R., Martin-Vila M., Muray E., Rife J., Bourdelande J. L., Branchadell V., Ortuno R. M. // *J. Org. Chem.* 2000. V. 65. № 21. P. 6958–6965.
40. Брень В. А. // Химия гетероцикл. соединений. 1986. № 7. С. 878–882.
41. Ситкина Л. М., Дубоносов А. Д., Любарская А. Э., Брень В. А., Минкин В. И. // Химия гетероцикл. соединений. 1985. № 7. С. 921–924.
42. Рыбалкин В. П., Ситкина Л. М., Брень Ж. В., Брень В. А., Минкин В. И. // Журн. орг. химии. 1990. Т. 26. № 11. С. 2389–2394.
43. Шепеленко Е. Н., Брень В. А., Андрейчикова Г. Е. // Химия гетероцикл. соединений. 1987. № 8. С. 1043–1046.
44. Шепеленко Е. Н., Брень В. А., Дубоносов А. Д., Любарская А. Э., Минкин В. И. // Химия гетероцикл. соединений. 1989. № 5. С. 591–595.
45. Шепеленко Е. Н., Дубоносов А. Д., Брень В. А., Минкин В. И. // Журн. орг. химии. 1995. Т. 31. № 10. С. 1559–1562.
46. Шепеленко Е. Н., Дубоносов А. Д., Любарская А. Э., Брень В. А., Минкин В. И. // Химия гетероцикл. соединений. 1989. № 5. С. 774–777.
47. Дубоносов А. Д., Шепеленко Е. Н., Любарская А. Э., Фейгельман В. М., Ситкина Л. М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. № 2. С. 321–323.
48. Ситкина Л. М., Дубоносов А. Д., Брень В. А., Алдошин С. М., Бубнова В. В., Минкин В. И., Атовмян Л. О. // Журн. орг. химии. 1987. Т. 23. № 4. С. 803–813.
49. Minkin V. I., Bren V. A., Lyubarskaya A. E. In *Organic Photochromes*. (Ed. A. V. Eltsov). Consultants Bureau, New York and London, 1990. Ch. 5.
50. Dubonosov A. D., Minkin V. I., Bren V. A., Popova L. L., Rybalkin V. P., Shepelenko E. N., Tkalina N. N., Tsukanov A. V. // *ARKIVOC*. 2003. № 13. P. 12–20.
51. Aldoshin S. M., Dyachenko O. A., Atovmyan L. O., Minkin V. I., Bren V. A., Paluy G. D. // *Z. Kristallogr.* 1982. V. 159. P. 143–159.
52. Брень В. А., Дубоносов А. Д., Карамов О. Г., Макарова Н. И., Минкин В. И., Попова Л. Л., Рыбалкин В. П., Ткалина Н. Н., Цуканов А. В., Шепеленко Е. Н. // Журн. орг. химии. 2002. Т. 38. № 11. С. 1755–1756.
53. Рыбалкин В. П., Дубоносов А. Д., Шепеленко Е. Н., Попова Л. Л., Макарова Н. И., Цуканов А. В., Брень В. А., Минкин В. И. // Журн. орг. химии. 2002. Т. 38. № 9. С. 1381–1385.
54. Bren V. A., Dubonosov A. D., Minkin V. I., Tsukanov A. V., Gribanova T. N., Shepelenko E. N., Revinsky Y. V., Rybalkin V. P. // *J. Phys. Org. Chem.* 2007. V. 20. № 11. P. 917–928.

А. Д. Гарновский

Заведующий отделом химии
координационных соединений НИИ
физической и органической химии
Южного федерального университета.
Доктор химических наук, профессор,
действительный член Российской академии
естественных наук (РАЕН),
лауреат Государственной премии СССР (1989 г.)
и премии им. Л. А. Чугаева Российской Академии наук (2003 г.),
автор 520 статей (индекс цитирования 3846) и 11 монографий

ВЛАДИМИР ИСААКОВИЧ МИНКИН В МОЕЙ ЖИЗНИ

С академиком Владимиром Исааковичем Минкиным (для меня Володи) я дружу со студенческой скамьи – более 50 лет.

В далеком 1955 г. он поразил нас, студентов химического факультета Ростовского государственного университета (РГУ), глубоким знанием достижений в области строения органических соединений (блестящий доклад на студенческой конференции). Поразил тогда своими знаниями В. И. Минкин не только нас, но и доцента Б. И. Ардашева, читавшего спецкурс по строению органических соединений – Борис Иванович посчитал, что этот блестящий студент знает материал лучше него, поставил ему в зачетку «пять», не дожидаясь начала экзаменационной сессии, и попросил не ходить больше на его лекции.

Создание («молекулярный дизайн») новых типов и изучение строения органических, элементоорганических и координационных соединений с использованием структурных и квантовохимических методов стало и является в настоящее время основой научной деятельности В. И. Минкина. Поэтому, когда в начале 60-х годов на бурном заседании Ученого Совета химического факультета РГУ обсуждался вопрос о преподавателе для



Дружеская беседа.

В. И. Минкин (справа), А. Д. Гарновский (слева)

чтения общего курса «Строение вещества» большинство высказалось «за» В. И. Минкина. Он сумел создать славу РГУ, как крупнейшему не только отечественному, но и мировому центру теоретического и экспериментального изучения природы химической связи, механизмов важнейших химических реакций и процессов. При этом была создана общеизвестная в мире научная школа, в которую В. И. Минкиным были привлечены не только химики, но также математики и физики. Это блестящее научное содружество обеспечило многочисленные успехи ростовской химической науки, хотя для их достижений потребовался именно такой выдающийся ученый и организатор, каким был и является В. И. Минкин. Показательна ситуация с созданием им в РГУ квантовохимического направления. Глубокое знание, кроме химии, физики и математики, позволили ему сформулировать и развить научные основы этого важнейшего направления (большинство из нас – чистых химиков, в том числе и я, в конце 50-х годов этого не понимали). Но для становления и развития квантовой химии одних научных знаний мало – необходимо нормальное компьютерное обеспечение (близкое к нему было только

у отечественных военных). Тогда В. И. Минкин нашел выход на строго режимные предприятия и решил эту непростую задачу. В настоящее время благодаря руководству и активному участию В. И. Минкина создана крупнейшая ростовская квантовохимическая школа, оснащенная одним из мощнейших суперкомпьютеров, что позволяет вести расчеты молекул различных типов химических соединений, в том числе и металлокомплексных, содержащих до 1000 атомов.

В. И. Минкин сыграл решающую роль в моей научной судьбе, о чем я сказал ему, идущей от души фразой: «не было бы тебя, не было бы и меня». Непросто сложилась моя жизнь – после успешного окончания аспирантуры (руководитель профессор А. М. Симонов) не был сразу оставлен в РГУ на органике, и В. И. Минкин порекомендовал меня на кафедру физической и коллоидной химии профессору О. А. Осипову. Так, благодаря В. И. Минкину, я начал заниматься координационной химией, с которой связал свое настоящее и будущее.

Профессор Осип Александрович Осипов создал для меня на возглавляемой им кафедре зеленую улицу. По ней я дошел от кандидата и ассистента до доктора наук и профессора, но потом (сам до сих пор жалею об этом), переоценив свои силы, в 1979 г. решил заведовать кафедрой химии в Ростовском институте сельскохозяйственного машиностроения (РИСХМ). Тогда я не понимал, что в техническом вузе типа РИСХМ поднимать фундаментальную химическую науку (непрофильное направление) практически не реально. Это лучше представлял В. И. Минкин и, когда у него появилась возможность, пригласил меня в НИИ ФОХ РГУ на должность заведующего отделом строения и каталитической активности координационных соединений.

В. И. Минкин научил меня по-настоящему работать в науке, исходя из принципа «знать все, что делается в области, которой ты занимаешься и определить свое место в ней». Для этого нужна постоянная работа с литературой. Сейчас в библиотеке химфака РГУ можно увидеть вверх справа над оглавлением практически всех химических журналов, особенно старых лет, значок β – Владимир Минкин, т. е. он систематически знакомился с публикациями. Но нашей библиотеки нам с Владимиром Исааковичем было мало (Интернета тогда не было), и мы ездили за литературой в Москву – преимущественно в библиотеку Министерства нефтехимической промышленности, где было и до 1990 г. есть практи-

чески вся издающаяся в мире химическая литература (не только журналы, но и монографии).

Однажды я спросил у Володи Минкина: «Почему мы работаем по 7 дней в неделю?». Ответ был прост: «Потому, что нам это интересно». В нем «минкинская мудрость» – настоящая наука должна быть образом жизни. И этот подход Владимир Исаакович передал не только мне, но и многим другим своим ученикам, среди которых 17 докторов и около 80 кандидатов химических наук.

В. И. Минкин во многом уникальный по образованности и разносторонности человек, блестяще знающий английский язык, классическую и современную литературу, музыку (сам играет на фортепиано), спорт (футбол с 1945 г., наши олимпийские достижения с 1952 г., современная спортивная жизнь с ее успехами и неудачами постоянно находится в поле его зрения). С ним приятно встречаться за разными столами, в том числе и преферансным (хотя сам академик считает, что на этой игре он из-за меня потерял около года жизни).

Прекрасные страницы моей жизни занимают общения с семьей В. И. Минкина – женой, кандидатом химических наук Лидией Сергеевной, с которой мы проработали несколько десятков лет. Она поражала не только высокой квалификацией, но и чувством колоссальной ответственности за качество своих результатов. Впечатляющими и полезными были встречи и с их дочерью Екатериной – дважды кандидатом наук, отдавшей много сил для развития укрепления международных связей Ростовского университета.

Приведенный ниже материал показывает огромный вклад академика В. И. Минкина в развитие одного из созданных им направлений – координационной химии азометинов, ставшей визитной карточкой ростовской научной химической школы.

**А. Д. Гарновский, А. С. Бурлов,
И. С. Васильченко, Д. А. Гарновский,
А. И. Ураев**

НИИ физической и органической химии
Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2.
Южный научный центр Российской Академии наук,
Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ АЗОМЕТИНОВ

Концепция молекулярного дизайна, сформулированная В. И. Минкиным [1–3], легла в основу современных достижений в области химии координационных соединений ациклических и циклических оснований Шиффа [4–8]. Этот класс металлокомплексов занял важное место в исследованиях В. И. Минкина, начиная с 1960-х годов [9], и является предметом его постоянного внимания в настоящее время [7]. Дизайно-управляемый подход впервые позволил вырваться из общепринятой ограниченности координационной химии оснований Шиффа комплексами салицилидениминов [10] и разработать методы получения хелатов с варьирующимися S, Se-донорными атомами в хелатном узле [1, 10, 11–13]. На основе рационального дизайна удалось создать широкие серии комплексов, содержащих кроме алифатических и ароматических, гетероциклические фрагменты, аннелированные к металлоциклу или связанные с атомом азота C=N-связи [4–8].

Особо следует выделить синтез теллуросодержащих азометиновых комплексов [14], полученных и структурно характеризованных в развитие химии теллууроорганических соединений – одного из уникальных направ-

лений высокого мирового уровня, созданного в Ростовском университете В. И. Минкиным и его учеником И. Д. Садековым [15, 16].

Крупные успехи коллектива, возглавляемого В. И. Минкиным, достигнуты в области изучения стереохимии и стереодинамики азометиновых комплексов [13, 17, 18]. Методом дипольных моментов исследовано строение направленно подобранных серий координационных соединений оснований Шиффа [19–21]. При этом изучено равновесие квадрат-тетраэдр бис-хелатов меди [9]. Впервые обнаружены фотохромные свойства комплексов о-гидроксиазометинов, с которыми связаны быстро протекающие перегруппировки, сопровождающиеся инверсией стереохимической конфигурации металлоцентра [17, 18].

Выдающиеся успехи В. И. Минкина совместно с В. А. Коганом и А. Д. Гарновским в координационной химии азометинов отмечены Государственной премией СССР (1989 г.) и премией им. Л. А. Чугаева Российской Академии наук (2003 г.).

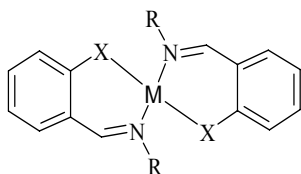
Достижения научной школы академика В. И. Минкина в области азометиновых металлокомплексов являются основой деятельности отдела химии координационных соединений Ростовского (РГУ) и в настоящее время Южного Федерального (ЮФУ) университетов.

Молекулярный дизайн координационных соединений азометинов связан с варьированием звенности металлоциклов и включенных в них донорных атомов, аннелированных к хелатным узлам ароматических или гетероциклических фрагментов, природы заместителей при атоме азота C=N-связи, создании нестандартных структур комплексов оснований Шиффа. Рассмотрению этих аспектов посвящена настоящая публикация.

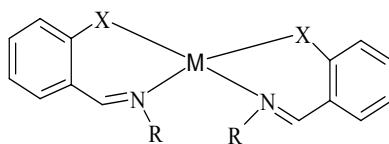
1. ЗВЕННОСТЬ МЕТАЛЛОЦИКЛОВ

1.1. Пятичленные координационные узлы

До исследования ростовских химиков основное внимание уделялось координационным соединениям азометинов с шестичленным металлоциклом типа **1** ($X = O$) [10].

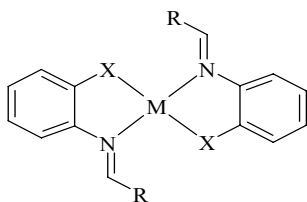


Транс (1a: X = NTs, O)

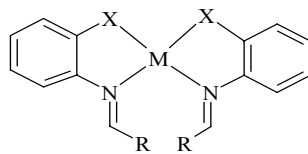


Цис (1b: X = S, Se)

В середине 1960-х годов впервые были синтезированы комплексы типа **2** (X = O), содержащие пятизвенный металлоцикл [22, 23]. В дальнейшем это направление заняло важное место в химии координационных соединений оснований Шиффа [4, 5, 8, 13, 24–26]. Были синтезированы и изучены комплексы **2** с N-донорным атомом (X = NTs, R = Ar), формирующим пятичленный хелатный узел MN_4 с преимущественно тетраэдрической структурой [8, 13, 26]. При введении в молекулу **2** в качестве R координационно-активных заместителей (например, пиррол [7, 27], пиридин [7, 28]) образуются октаэдрические полиэдры. Близкая структурная ситуация наблюдается для пятизвенных хелатов с X = O [13, 26] – наряду с тетраэдрическими (R = Ar) реализуются и октаэдрические комплексы [29, 30].



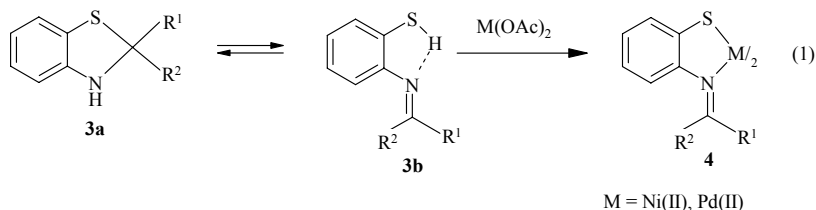
Транс (2a: X = NTs, O)



Цис (2b: X = S, Se)

С учетом кольчато-цепной таутомерии [31] для получения комплексов халькогенсодержащих пятичленных азометиновых металлоциклов были использованы (1) бензтиазолиновые лигатирующие соединения **3** [13, 31, 32].

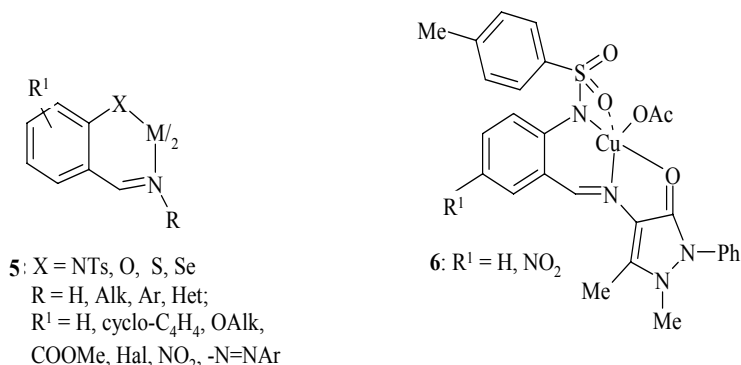
В отличие от **2** (X = NTs, O) в бис-хелатах **4** реализуются планарные *цис*-квадратные структуры [4, 13, 33]. Подобные конфигурации, очевидно, должны быть характерными при M = Ni и для комплексов



2 ($X = Se$), но изоструктурный комплекс цинка [34] имеет, скорее всего, тетраэдрическое строение.

1.2. Шестичленные металлоциклические структуры

Этот самый распространенный тип хелатов составляет основу современной химии азометинов [4, 5, 7–10, 13, 35–38]. Благодаря работам ростовской научной школы достигнут прогресс не только в координационной химии гидроксарилиминов, но и подобных хелатов халькогенарил(гетарил)иминных производных.



Работы по бис-хелатам N-тозиламинобензилиденаминаминов **5** ($X = NTs, R = Ar$), ранее обобщенные в обзорах [13, 39], представлены в настоящее время преимущественно комплексами с N-гетерильными заместителями.

Среди них комплексы с антипириновыми **6** [40, 41] и краун-эфирными [42–47] фрагментами. Антипириновые хелаты **6** интересны тем, что в них реализуется структура с сохранением аниона и координированным кислородом тозилъного N-заместителя [40, 41].

Лигатирующие соединения N-тозилимино(гидрокс)бензилиден-азометинов с N-краун-эфирным заместителем представляют новые для проблемы конкурентной координации [48] амбидентатные системы и позволяют получать комплексы с металлосвязыванием по разным или обоим донорным фрагментам (схема 1 [44]).

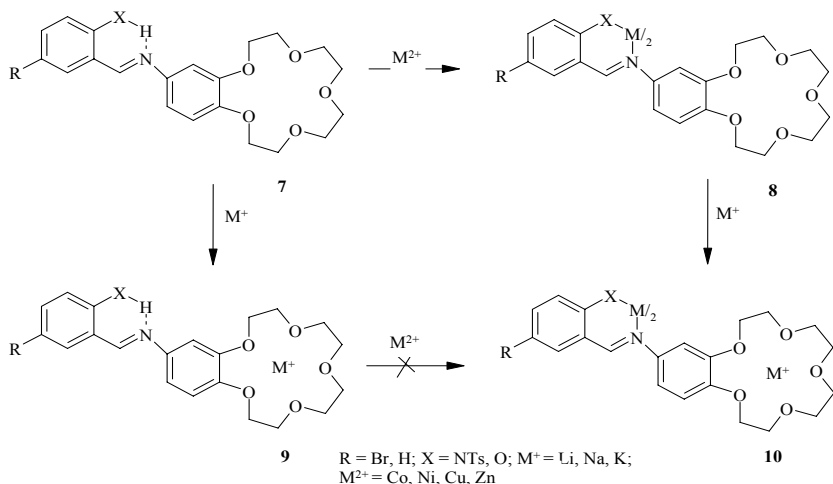
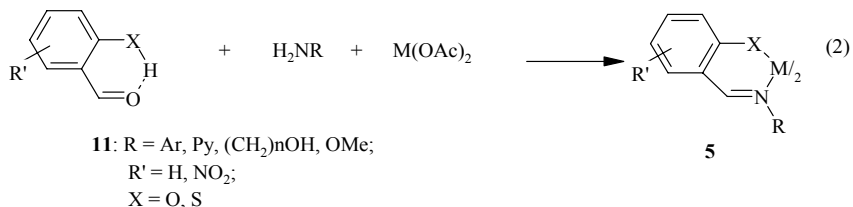


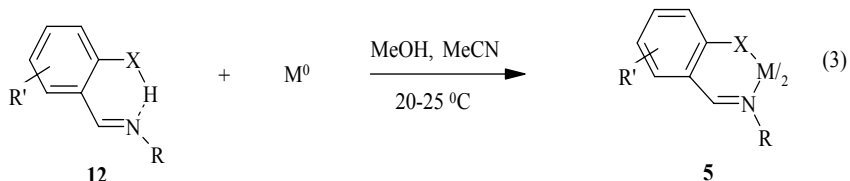
Схема 1

Строение лигандной системы **7** установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [42], комплексов **8–10** охарактеризовано не только на основе кристаллографических, но и синхротронных данных [47].

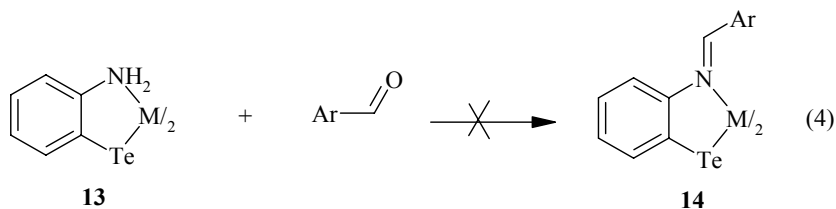
Новые данные по координационным соединениям типа **5** ($X = \text{O, S, Se}$) обобщены в монографиях [24, 25] и обзорах [4, 5, 7, 8]. При этом подчеркнуто, что хелаты получены в основном методом темплатного (2), а также электрохимического синтезов (3).



В последнем, в отличие от общепринятых солей комплексообразователей, используются металлы в нулевой степени окисления и мягкие условия (обычно комнатная температура) [25, 26, 49–51].



Принципиальным для координационной химии оснований Шиффа является получение и изучение строения комплексов теллурсодержащих анилов. Хотя первые хелаты, содержащие в координационной сфере N, Te – донорные атомы **13** стали известны в 1986 г., попытки получения на их основе азометиновых комплексов **14** оказались безуспешными (4) [52].



Лишь в последнее время удалось получить (схема 2) азометиновые комплексы с атомом теллура в хелатном узле [14, 53, 54].

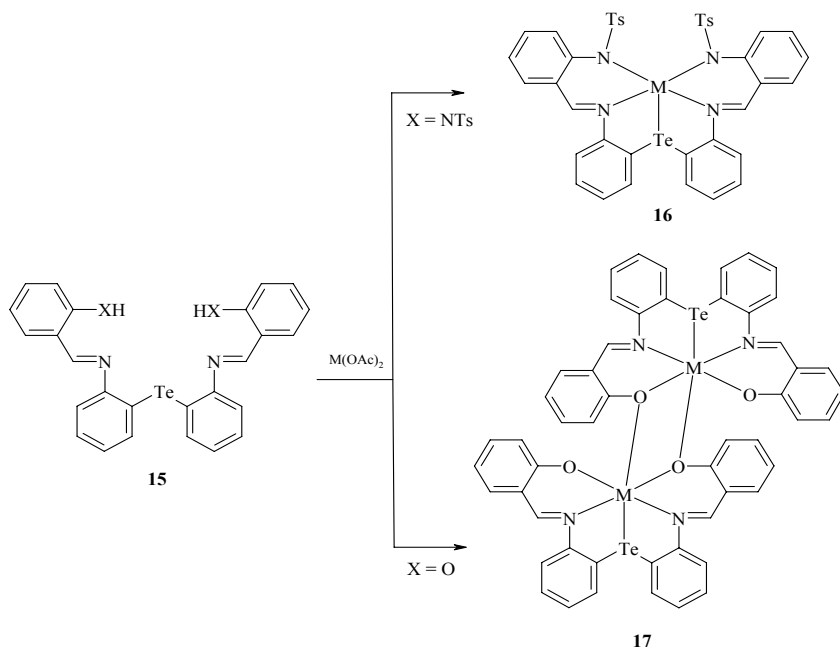
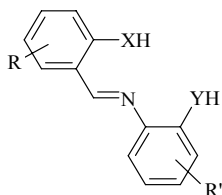


Схема 2

Строение лигандной системы **15**, моно (**16**) и биядерных хелатов (**17**) доказано методом РСА. Впервые синтезированные Те-содержащие азометиновые комплексы развивают представления о координационных соединениях халькогенсодержащих оснований Шиффа, в том числе гетероатомных salen-лигандов [8, 13].

1.3. Пяти- и шестичленные металлоциклы

До наших исследований лигатирующие системы типа **18**, содержащие пента- и гексаметаллоциклообразующие фрагменты, были представлены тридентатными соединениями с кислородными донорными центрами ($\text{X} = \text{Y} = \text{O}$) [10, 13, 35]. В рамках молекулярного дизайна донорных атомов **18** нами были направленно созданы лигандные системы с разнообразным сочетанием X и Y-атомов (N.N, N.O, N.S) [4, 24, 25, 48, 49].



18: NTs, O, S;
R, R' = H, Alk,
cyclo-C₄H₄, OMe,
NO₂, Hal

Исходя из формулы **18** с учетом данных [4, 5, 8, 24, 25] можно предположить образование моно **19–21** и биядерных структур **22, 23** (схема 3).

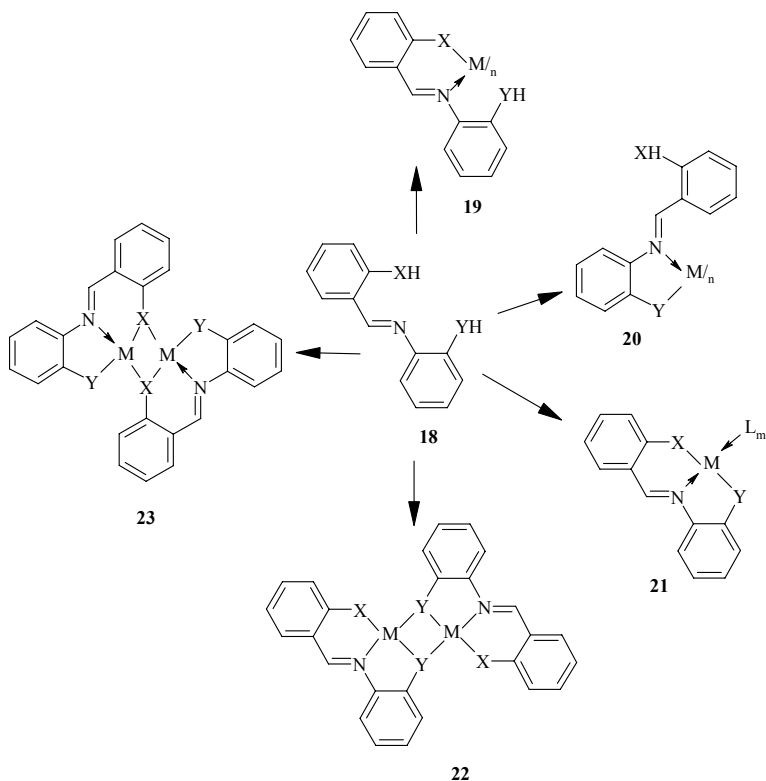


Схема 3

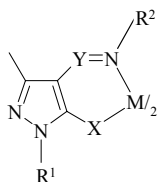
Однако реально выделены и охарактеризованы только комплексные соединения типов **21–23** [4, 24–26, 48, 49, 55–65]. Моноядерные комплексы типа **21**, полученные химическим (с участием ацетатов металлов [24, 25, 48, 56]) и электрохимическим (анодное растворение металлов-комплексобразователей [24, 25, 49]) методами представлены аддуктами хелатов с $L = \text{MeOH}$, бензазолами, азинами и их аминопроизводными. Биядерные координационные соединения типа **22** обеспечивают возможность получения структур с разными межметалльными мостиками ($Y = \text{NR}, \text{O}$). При реализации внутрixelатных изомеров **22** комплексов типа **23** образуются преимущественно кислородные межметалльные мостики [65]. Молекулярный дизайн лигандов **18** дал возможность получить биядерные комплексы меди (II) с управляемым магнитным обменным взаимодействием (ферро- и антиферромагнитные азометиновые хелаты) [61–65].

2. Арил- и гетероаннелирование

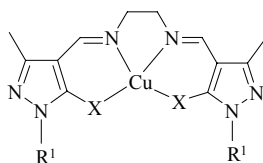
Несмотря на преимущественное изучение хелатов арилазометиновых лигандов [4, 5, 8] работы ростовской химической школы внесли существенный вклад в развитие исследований комплексов гетарильных оснований Шиффа [4, 8, 13, 66]. Последние были синтезированы исходя из анилов пятичленных фундаментальных гетероциклов [67], азолов [68] и азинов [69]. Гетариланнелирование привело к возможности синтеза и определения строения малохарактерных для комплексов ароматических халькогенидных азометинов с медью (II) устойчивых хелатов с N_2S_2 [70] и N_2Se_2 [71] лигандным окружением.

Металлохелаты в азотхалькогенном лигандном окружении могут быть перспективными моделями для изучения структуры и спектральных характеристик активных центров ряда важнейших негемовых металлосодержащих белков: медьсодержащего центра типа **24** или **25**, Cu_A , железосодержащей нитрил гидратазы, ливер алкогольдегидрогеназы и т. д. [72].

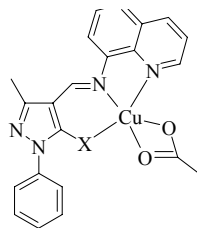
Используя в качестве лигандных систем енамины и азопроизводные пиразол-5-амино-она(тиона, селенона) были синтезированы



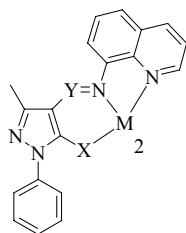
24: Y=CH, N
X = O, S, Se, NH, NAr, NAlk
R¹ = Alk, Ar
R² = Alk, Ar, Het; M = Ni, Cu, Pd



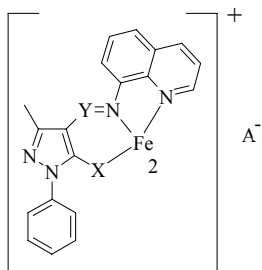
25: X = S, Se



26: X = S, Se



27: Y = CH, N
X = O, S, Se
M = Ni(II), Zn(II), Cd(II)



28: Y = CH, N
X = O, S, Se
A = FeCl₄, ClO₄

комплексы меди (II) типа **24–26**, рассматриваемые в качестве моделей активного центра T1, а также их никелевые, цинковые и кадмиевые аналоги типа **27** [73–76]. Соединения исследовались методами PCA, EXAFS, мультиточечной ЯМР, ЭПР, электронной спектроскопией и магнетохимии.

Гексакоординированные **27**, **28** металлохелаты с CuN₂[S(Se), NAlk, NAr]₂ хромофором имеют преимущественно псевдооктаэдрическое строение. Более уплощенная структура характерна для комплексов с X = O, NH. Значения g_{||} и A_{||}, наблюдаемые в спектрах ЭПР псевдотет-

раздрических соединений **24** ($X = S, Se$) приближаются (по сравнению с плоскими комплексами **25**) к ЭПР характеристикам активного центра T1 [74, 75]. Возрастания $g_{//}$ при переходе от сера(селен)содержащих металлохелатов к кислородным аналогам отражает тенденцию возрастания нефелоауксетического эффекта, повышения ковалентности и понижения электроотрицательности лигандов в ряду $N_2O_2 > N_4 > N_2S_2$. Однако ЭПР характеристики тетракоординированных комплексов **24** и **25** отличаются от таковых в природных объектах. ЭПР параметры, близкие к параметрам активного центра T1 (особенно значение $A_{//} < 100 \cdot 10^{-4}$, наиболее трудновоспроизводимое на модельных соединениях), были достигнуты при введении в молекулу комплекса хинолинового фрагмента, соединения **26** [74–76]. Было показано, что в металлохелатах с $X = Se, S$ один азометиновый халькогенсодержащий лиганд взаимодействует тридентатно с ионом меди, другим лигандом является ацетатная группа [76]. В результате образуется комплекс с N_2O_2X -окружением, где один из атомов кислорода ацетатной группы находится на большом расстоянии от иона металла $R = 2,56\text{--}2,68 \text{ \AA}$.

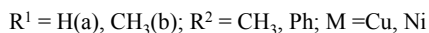
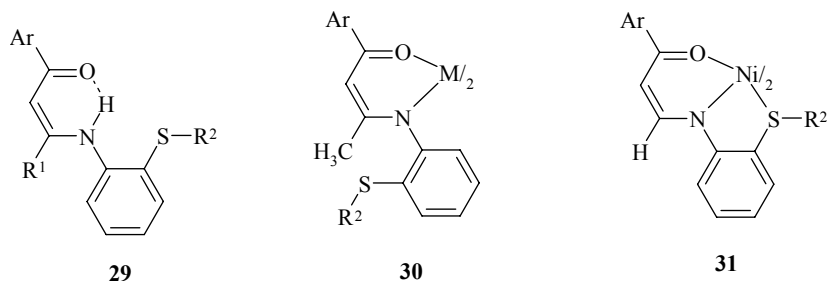
Электронные спектры поглощения медьсодержащего центра T1 природных белков характеризуются наличием интенсивной полосы переноса заряда $S_{\pi} - Cu$ в области 600–700 нм. Для псевдотетраэдрических комплексов ($X = S, Se$) в этой области наблюдаются достаточно интенсивные полосы, в то время как для их кислородных аналогов в указанном районе поглощения не отмечено [73–76]. В спектрах пентакоординированных металлохелатов **3** доминирует интенсивное поглощение при 450–500 нм.

При проведении реакции комплексообразования с хинолинсодержащим лигандом в тех же условиях с ацетатами никеля, цинка и кадмия образуются гексакоординированные псевдооктаэдрические металлохелаты **27** соответствующих металлов [73].

Гексакоординированный ион железа присутствует в катионе **28**, образующемся в результате взаимодействия хинолинсодержащих енаминов и азопроизводных пиразола с хлоридом (или перхлоратом) железа [74]. Впервые используя эти тридентатные лигандные системы, нам удалось синтезировать ряд металлохелатов железа, моделирующих активный центр нитрил гидратазы. Как и в железосодержащей нитрил гидратазе ион железа в комплексах с азотхалькогенным лигандным

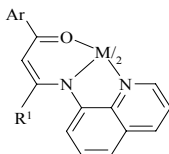
окружением находится в низкоспиновом состоянии, что подтверждается ЭПР, мессбауэровскими спектральными и магнетохимическими исследованиями [77].

В биологических системах в качестве S-донорных центров, наряду с депротонированными тиолатными группировками цистеина, могут выступать тиоэфирные фрагменты метионина. С целью изучения координационной активности и влияния тиоэфирной группы на строение металлохелатов синтезированы новые потенциальные лигандные системы типа **29** и комплексы Cu, Ni на их основе типа **30**, **31** [78]. Опираясь на данные PCA, EXAFS, XANES, ЯМР спектроскопии и магнетохимических исследований, было показано, что возможность координации тиоэфирного фрагмента, определяется природой металла и заместителей в лигандной системе. Вне зависимости от природы енаминокетонов **29** ($R^1 = H, CH_3$) в результате реакции комплексообразования с солями меди образуются планарные металлохелаты, без участия в координации атома серы тиоэфирного фрагмента **30** ($M = Cu$). Иная ситуация отмечается для комплексов никеля.



Если в качестве заместителя R^1 в лиганде выступает атом водорода, то в комплексе реализуется парамагнитная октаэдрическая структура хелатного узла типа **31**. В то время как при $R^1 = CH_3$ металлохелат диамагнитен и имеет планарное строение.

При этом интересно отметить, что комплексы никеля енаминокетонов, содержащие в своем составе хинолиновый фрагмент типа **32**, вне зависимости от природы заместителя R^1 парамагнитные с октаэдрической структурой координационного полиэдра [79, 80].



32: R¹ = H(a), CH₃(b)

В последние десятилетия β-иминовинилиминные лигандные системы привлекли внимание в аспекте моделирования активных центров важнейших негемовых металлопротеинов и процессов с их участием [72]. Было установлено (схема 4, **33–37**) важное влияние природы заместителей в молекуле β-иминовинилиминов на их комплексообразующую способность и физико-химические свойства полученных металлохелатов [79, 80]. Впервые показано, что в растворах комплекс **36** поглощает кислород воздуха и трансформируется в необычное биядерное соединение меди с кислородными мостиками **37**. В то время как металлохелат **34** не реагирует с кислородом.

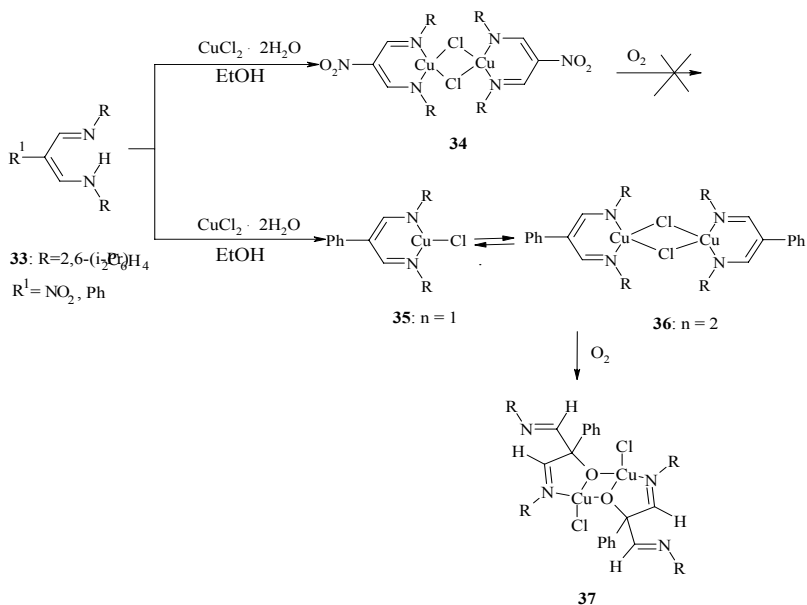
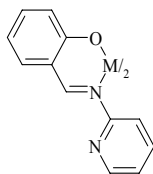


Схема 4

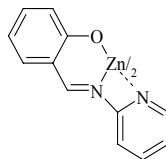
Установлено, что гетариланнелирование приводит в основном к тетраэдризации металлокомплексов **24** ($M = Ni, Cu$ [78]), а в редких случаях ($M = Pd$) при образовании плоских структур позволяет выделить *цис*- и *транс*-изомеры [36, 81, 82].

3. N-заместители

Важнейшими среди заместителей при атоме азота азометиновой связи координационных соединений оснований Шиффа являются гетероароматические N-содержащие фрагменты **1** ($R =$ пиррол, азолы и азины) [4, 7, 8, 24–26]. Участие или неучастие атома азота R-гетерофрагментов определяются звенностью и стереохимией дополнительных металлоциклов [4]. При этом для $R = Py$ и плоских структур ($M = Cu, Ni$) не образуется малоустойчивый четырехчленный дополнительный координационный узел **38** [4, 13], тогда как в его цинковом аналоге, по данным РСА, вполне вероятно реализация октаэдрического полиэдра **39** [4, 83].

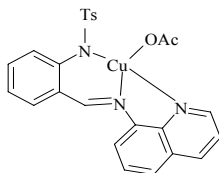


38: $M = Ni, Cu$



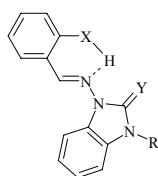
39

В связи с указанным, нами направленно увеличена звенность дополнительного металлоциклического фрагмента путем введения в качестве R-заместителя хинолинового фрагмента и получен хелат **40** с дополнительным устойчивым пятичленным металлоциклом и сохранением ацетатной группы [4, 84]:

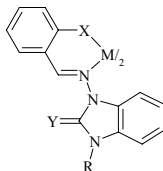


40

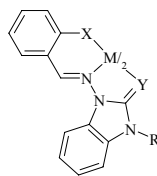
Впервые на основе N-аминобензазолов разработаны методы синтеза тридентатных азометинов, содержащих кроме хелатирующих тозилами-но(гидрокси)бензилидениминных ($X = \text{NTs}, \text{O}$) N-координационно-активные фрагменты с N, O, S, Se-донорными центрами **41** [85–90].



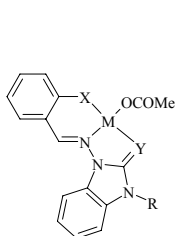
41: $X = \text{NTs}, \text{O}$;
 $Y = \text{NMe}, \text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$;
 $Y = \text{O}, \text{S}, \text{Se}; \text{R} = \text{Me}$



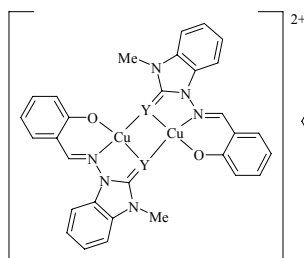
42



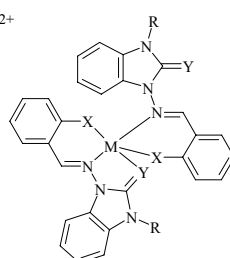
43



44



45

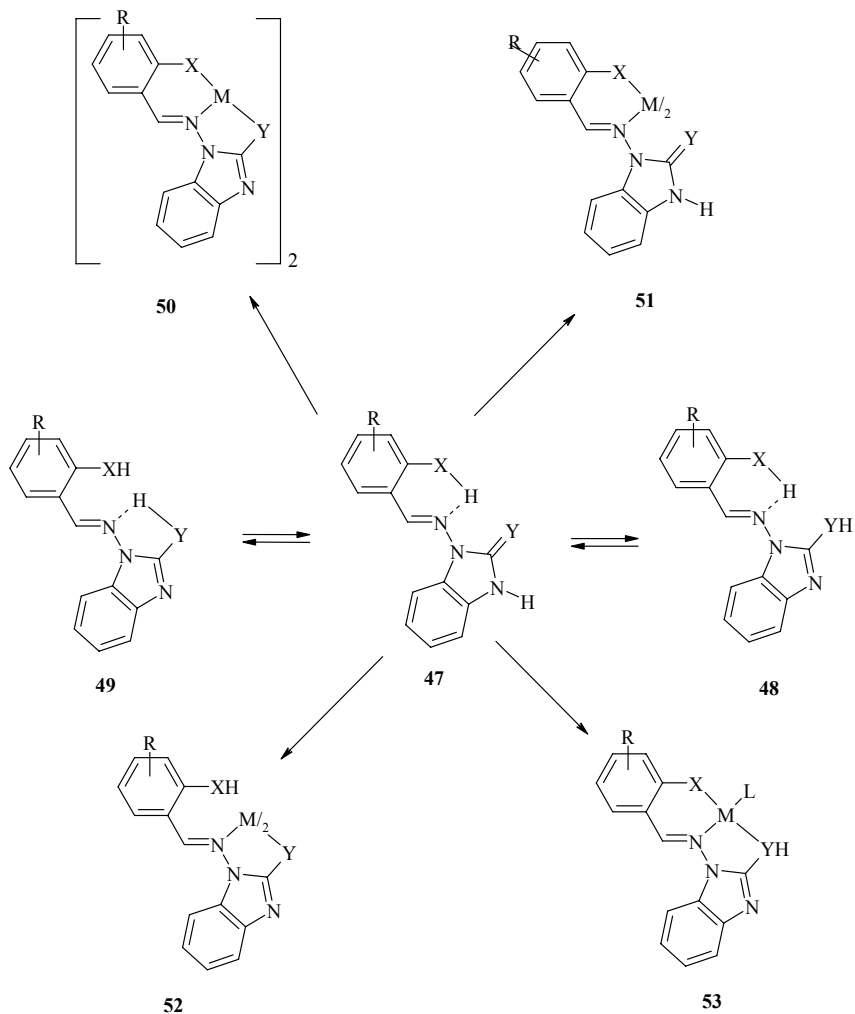


46

Как показали результаты исследования продуктов взаимодействия иминов **41** с ацетатами двухвалентных переходных металлов (Zn, Cd) при помощи гетероядерной спектроскопии ^1H , ^{13}C , ^{111}Cd ЯМР, в случае 2-иминопроизводных **41**: $Y = \text{NMe}, \text{O}$ дополнительная координация донорного атома Y отсутствует, т. е. реализуется структура **42** (состав ML_2). При увеличении атомного радиуса донорного центра Y (S, Se) лиганды **41** являются тридентатными, образуя комплексы состава ML_2 **43** или $\text{ML}(\text{OAc})$ **44**. В условиях электро-спрей масс-спектрометрического эксперимента для соединений **43** ($X = \text{O}; Y = \text{O}, \text{S}, \text{Se}; \text{M} = \text{Cu}$) зафиксированы пики, соответствующие составу $\text{Cu}_2\text{L}_2^{2+}$, что можно объяснить реализацией в газовой фазе димеров **45** [85, 86].

Показано [86], что в медном комплексе **46** ($X = \text{O}, Y = \text{S}, \text{M} = \text{Cu}$) два лиганда координированы различным образом, что было подтверждено в ходе исследования данного соединения при помощи PCA (рис. 1).

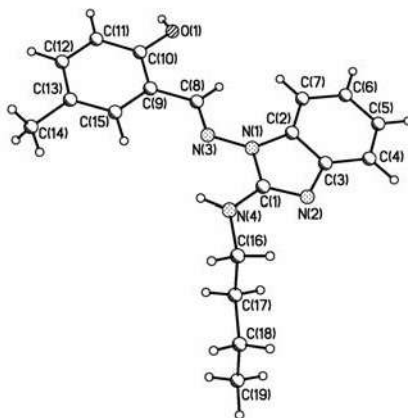
Замена алифатического заместителя R в соединении **41** на атом водорода **47** существенно расширяет круг структур комплексов на основе таких лигандов (схема 5).



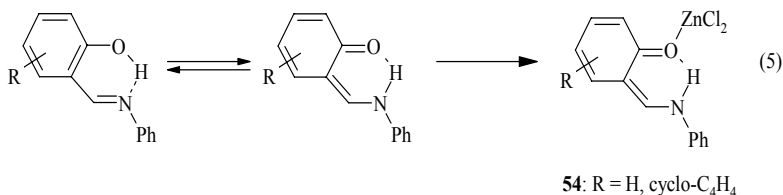
$R = H, 5\text{-Me}, 5\text{-OMe}, 5\text{-Br}, 5\text{-NO}_2, 5,6\text{-C}_4\text{H}_4\text{-cyclo}$

Схема 5

По данным ИК и ЯМР спектральных исследований в растворе и твердой фазе для обсуждаемых соединений **48** ($Y = NHR$, $R = Me, Bu, Ph$) характерна, как и ожидалось [31], аминокимидазольная таутомерная форма, тогда как в случае $Y = O, S$ – имидазолинонная(тионная) – **47** ($Y = O, S$). Строение одного из лигандов ($X = O, Y = NBu-n$) было установлено методом РСА (рис. 3) [87].



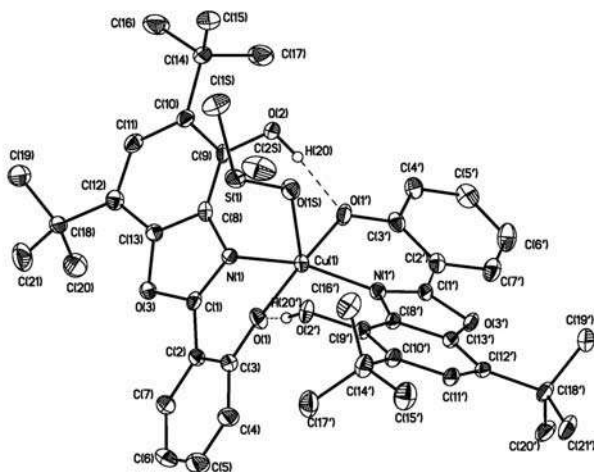
ностью сохраненной (протонированной) лигандной системой **54** [4, 5, 13, 24, 26, 48, 93, 94].



При этом нами методом РСА доказана фиксация в результате комплексообразования малохарактерной кетоаминной таутомерной формы гидроксинарилазометинов (R = cyclo-C₄H₄) с образованием нестандартной для комплексов оснований Шиффа структуры **54** [93]. Позже реализация подобного таутомерного лигандного фрагмента была установлена и для салицилидениминатного комплекса хлорида цинка **54** (R = H) [94]. Примеры других молекулярных комплексов приведены в материалах обзорных публикаций [4, 8, 24–26].

В ходе электрохимического получения комплексов меди со стерически затрудненными тридентатными основаниями Шиффа, производными 4,6-ди-трет-бутил-2-аминофенола, удалось выделить и структурно охарактеризовать продукты «неожиданного» строения – моноядерные комплексы бис{5,7-ди-трет-бутил-2-(2-гидроксифенолято)-1,3-бензоксазол-4-ол}меди(II) CuL₂²·ДМСО и CuL₂²·2ДМФА (рис. 4 и 5). Процессы гетероциклизации сходных оснований Шиффа отмечались и ранее [95–97] и объяснялись окислительно-восстановительными реакциями, протекающими при участии кислорода воздуха, либо металлов в высокой степени окисления. Наиболее интересной особенностью рассматриваемых моноядерных медных комплексов является появление в четвертом положении бензоксазольного цикла гидроксильной группы, что является первым примером металлопрототируемых реакций гидроксирования гетероциклов. К настоящему моменту известны реакции окислительного гидроксирования алифатических и ароматических фрагментов лигандов, протекающие в присутствии ионов меди(II) [98]. При этом предполагается, что реакция гидроксирования протекает через стадию образования оксо-димера Cu(II) с последующей внутримолекулярной нуклеофильной атакой кислородом мостикового фрагмента углерода

алифатической или ароматической части молекулы. В нашем случае протекание такого процесса скорее всего объясняется условиями синтеза (электрохимическое окисление) и присутствием ионов меди(II) в реакционной смеси [99, 100].



Другим примером гетероциклизации является получение в результате темплатного превращения (6) разнолигандного комплекса Pd(II) **55** (рис. 6) [101]. Образование бензимидазольного лиганда в ходе реакции комплексообразования замещенных о-фенилендиаминов – первый пример подобных превращений в координационной химии тридентатных оснований Шиффа.

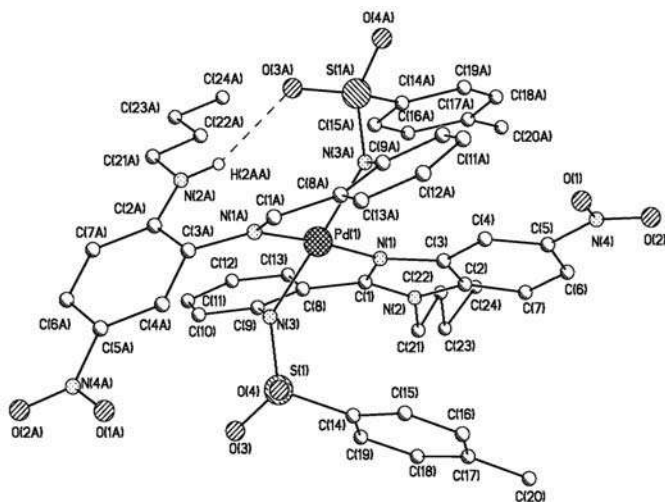
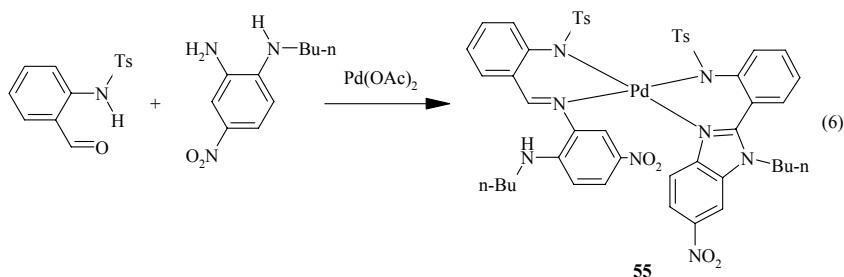


Рис. 6. Молекулярная структура смешанно-лигандного комплекса палладия **55**

Важным представляется образование (7) структурно охарактеризованного супрамолекулярного ансамбля **58** (рис. 7) [102].

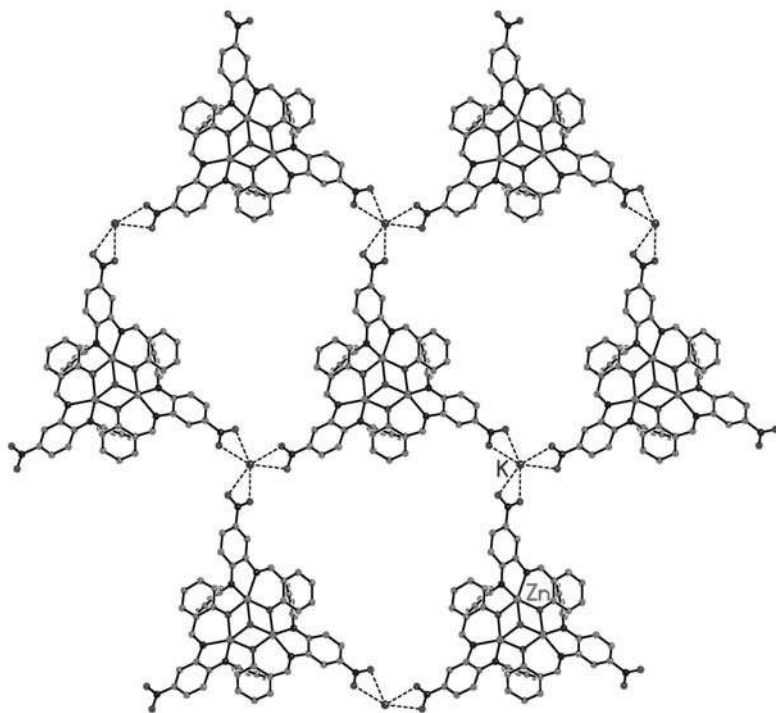
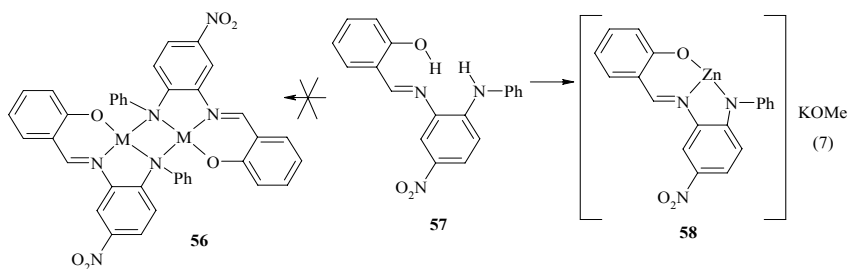


Рис. 7. Супрамолекулярная структура комплекса **58**

5. Магнитоактивные азометиновые комплексы

Нами разработан новый подход к синтезу магнитоактивных, в том числе ферромагнитных гомометаллических комплексов, основанный на рациональном дизайне азометиновых лигандных систем [61–65, 88–90, 99, 103].

Температурные (2–300 К) магнетохимические исследования в совокупности с данными о строении биядерных медных комплексов, включающих различный тип межметалльных мостиков и разнообразные аннелированные к металлоциклу фрагменты (ароматические или гетероциклические), позволяют выделить два типа магнитоактивных структур. Первые, содержащие азотный или серный межметалльные мостики, обладают преимущественно спин-спиновым взаимодействием ферромагнитного типа (рис. 8) [104]. Вторые – с кислородным мостиком – характеризуются антиферромагнитным обменом (рис. 9) [105].

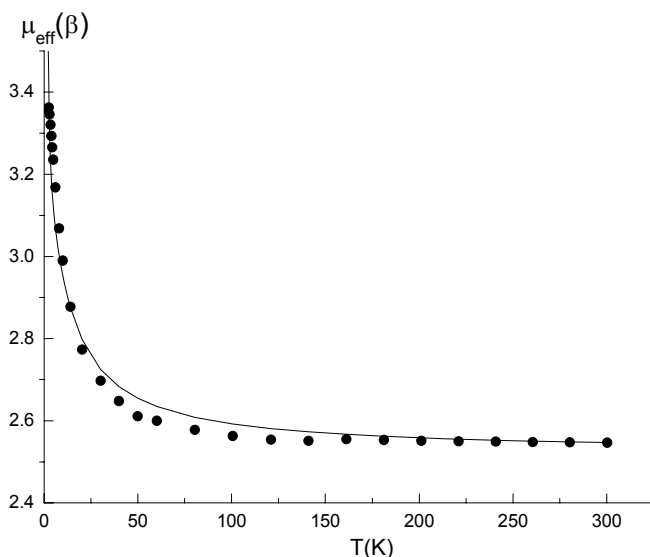


Рис. 8. Температурная зависимость эффективного магнитного момента для соединения **50** (X = O, Y = S, M = Cu)

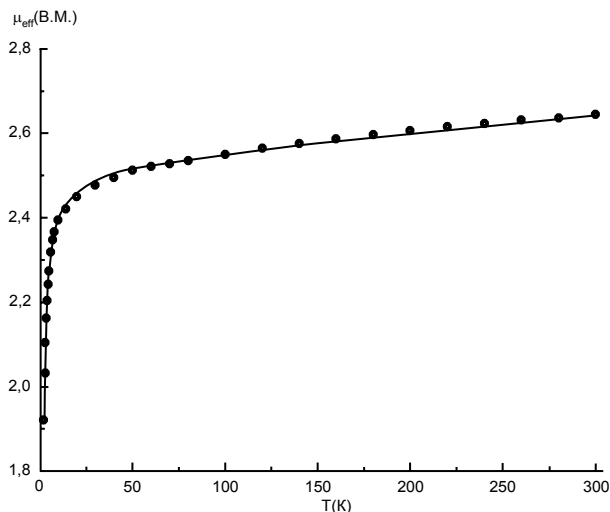
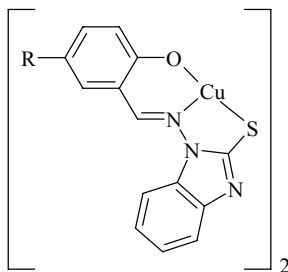


Рис. 9. Температурная зависимость эффективного магнитного момента для соединения **50** ($X = O$, $Y = NMe$, $M = Cu$)

Изучение влияния характера заместителя в R альдегидном фрагменте хелатов **50** ($X = O$, $Y = S$, $M = Cu$) показало, что электронодонорные фрагменты (Me, OMe, Br, $C_4H_4-cyclo$) приводят к ферромагнитному обмену (рис. 10), тогда как электроноакцепторная нитрогруппа стабилизирует антиферромагнитное взаимодействие (рис. 11) [105].



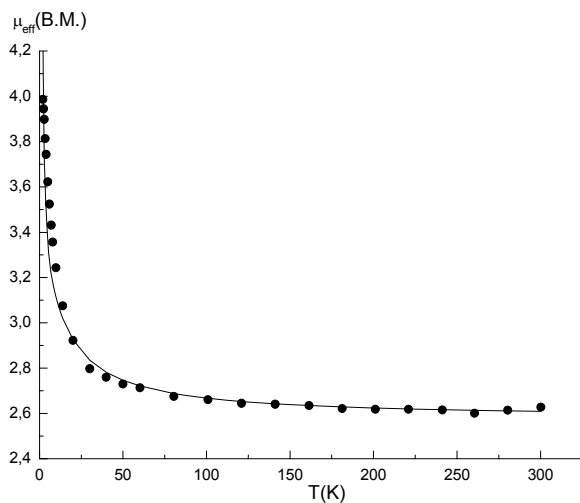


Рис. 10. Температурная зависимость эффективного магнитного момента для соединения **59** ($R = \text{Me}$)

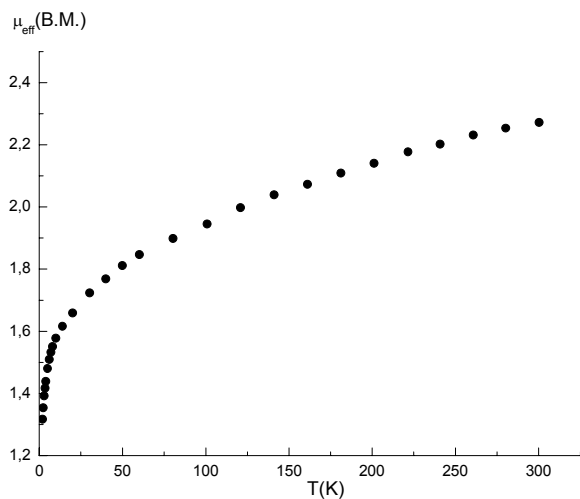


Рис. 11. Температурная зависимость эффективного магнитного момента для соединения **59** ($R = \text{NO}_2$)

6. Люминесцентные металлохелаты оснований Шиффа

Разработаны методы синтеза и получены цинковые и кадмиевые комплексы с донорными о-тозиламино(гидрокси)азометинами и их циклическими аналогами, обладающие эффективной флуоресценцией в «синей» области спектра (440–450 нм) с квантовыми выходами 0,2–0,4, что является весьма важным для создания полноцветных матриц на основе OLED-технологии.

Разработаны методики получения полимерных пленок комплексных соединений цинка, исследованы их спектрально-адсорбционные и спектрально-флуоресцентные свойства. Установлена возможность использования полученных соединений в OLED технологиях, предполагающих применение тонких полимерных слоев, включающих комплексы цинка [106–110].

7. Металлоазометиновые присадки к смазочным маслам

Изучено влияние широкого класса азометиновых лигандов и их металлокомплексов (кобальт, никель, медь, цинк) на триботехнические характеристики смазочных композиций [111–116]. Показано, что как сами лигатирующие соединения, так и совместное присутствие в смазочных композициях лиганда и комплекса приводят к значительному улучшению смазочных характеристик различных масел. На основе полученных результатов созданы эффективные смазочные композиции, защищенные патентами и авторскими свидетельствами [117–119], а также высокотемпературные пластичные смазки «Силкон-1», «Силкон-2», «Силкон-3» [120–124].

Заключение

Широкое использование концепции молекулярного дизайна В. И. Минкина явилось основой для получения не только новых типов азометиновых комплексов, но и синтеза практически полезных

металлокомплексных структур, перспективных с целью создания полифункциональных материалов.

Достигнутый в НИИ ФОХ прогресс в координационной химии азометинов обеспечен активным участием как ростовских авторов настоящей публикации, так и сотрудников институтов Российской Академии наук (ИОНХ им. Н. С. Курнакова, ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова, ИФХ и ЭХ им. А. Н. Фрумкина, международного топографического центра СО и Южного научного центра РАН), представленных в литературе к настоящей статье.

Особенно следует отметить вклад в эти исследования молодых ученых кандидатов химических наук О. Ю. Коршунова, Е. В. Сенникову, И. Г. Бородину, Т. Е. Шестакову, С. О. Безуглого, аспирантов С. А. Николаевского и Т. О. Шмакову.

Успешная реализация проведенных исследований стала возможной благодаря поддержке грантов Президента РФ (НШ-363,2008,3) – руководитель В. И. Минкин, грантов Президента РФ для государственной поддержки молодых ученых (МК-3351. 2007,3 и 3534,2007,3), РФФИ (08-03-00223, 08-03-00154, 08-03-91306-ИНД, 07-03-00256, 07-03-00710), грантов Минобрнауки РФ (РНП,2,1,1,2371, РНП,2,2,1,1,2348) и CRDF (грант Y4-C04-02).

Литература

1. Минкин В. И., Олехнович Л. П., Жданов Ю. А. Молекулярный дизайн таутомерных систем. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1977.
2. Minkin V. I., Olekhnovich L. P., Zhdanov Yu .A. Acc. Chem. Res., **14**, 210 (1981).
3. Minkin V. I., Olekhnovich L. P., Zhdanov Yu .A. Molecular Design of Tautomeric Compounds. Kluwer Publ. Dortrecht-Boston-Tokyo (1988).
4. Гарновский А. Д., Васильченко И. С. Успехи химии, **71**, 1064 (2002).
5. Гарновский А. Д., Васильченко И. С. Успехи химии, **74**, 211 (2005).
6. Гарновский А. Д., Сенникова Е. В. Хим. гетероцикл. соед., 1603 (2007).
7. Garnovskii A. D., Sadimenko A. P., Vasilchenko I. S., Garnovskii D. A., Sennikova E. V., Minkin V. I. Adv. Heterocycl. Chem., **97**, 291 (2009).
8. Garnovskii A. D., Vasilchenko I. S., Garnovskii D. A., Kharisov B. I. J. Coord. Chem., **62**, 151 (2009).

9. Осипов О. А., Минкин В. И., Коган В. А., Горелов М. И. Докл. Акад. наук СССР, **153**, 594 (1963).
10. Holm R. H., Everett M. J., Chakravorty A. Progr. Inorg. Chem., **7**, 83 (1966).
11. Олехнович Л. П., Курбатов В. П., Осипов О. А., Минкина Л. С., Минкин В. И. Журн. общ. хим., **38**, 2512 (1968).
12. Ниворожкин Л. Е., Коробов М. С., Минкин В. И. Журн. орган. хим., **14**, 347 (1978).
13. Garnovskii A. D., Nivorozhkin A. L., Minkin V. I. Coord. Chem. Rev., **126**, 1 (1993).
14. Minkin V. I., Abakarov G. M., Lyssenko K. A., Burlov A. S., Vasilchenko I. S., Uraev A. I., Vlasenko V. G., Borodkin G. S., Zubavichus Ya .V., Antipin M. Yu., Garnovskii A. D. Inorg. Chem. (в печати).
15. Садеков И. Д., Максименко А. А., Минкин В. И. Химия теллуруорганических соединений. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1983.
16. Sadekov I. D., Minkin V. I. Adv. Heterocycl. Chem., **79**, 2 (2001).
17. Минкин В. И., Ниворожкин Л. Е., Коробов М. Е. Успехи химии, **63**, 303 (1994).
18. Minkin V. I. Chem. Rev., **104**, 2751 (2004).
19. Минкин В. И., Осипов О. А., Гарновский А. Д. Журн. структ. хим., **8**, 919 (1967).
20. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. 3-изд. М.: Высшая школа, 1974.
21. Осипов О. А., Гарновский А. Д., Минкин В. И., Коган В. А., Колодяжный Ю. В., Курбатов В. П., Шейнкер В. Н. Дипольные моменты в химии комплексных соединений. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1976.
22. Гарновский А. Д., Осипов О. А., Орлова Л. В., Минкин В. И. Журн. неорг. хим., **10**, 2821 (1965).
23. Гарновский А. Д., Минкин В. И., Тертов Б. А., Казанбиева М. А., Пожарский Ф. Т. Журн. общ. хим., **36**, 328 (1966).
24. Гарновский А. Д., Васильченко И. С., Гарновский Д. А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. Изд. лаб. персп. образования. Ростов н/Д, 2000.
25. Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry / Eds. A. D. Garnovskii, B. I. Kharisov. Marcel Dekker, New York–Basel, 2003.
26. Гарновский А. Д., Васильченко И. С., Гарновский Д. А. Прогресс в молекулярном дизайне моноядерных комплексов оснований Шиффа. Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2008.
27. Labisbal E., Rodriguez L., Virozo A., Alonzo M., Romero J., Garcia-Vazquez J. A., Sousa-Pedrares A., Sousa A. Z. Anorg. Algem. Chem., **631**, 2107 (2005).

28. Sousa A., Bermejo M. R., Fondo M., Garcia-Deibe A., Sousa-Pedrares A., Piro O. New J. Chem., **25**, 647 (2001).
29. Hayami S., Gu Z., Shiro M., Finaga Y., Fujishima A., Sato O. J. Am. Chem. Soc., **122**, 7126 (2000).
30. Epstein D. M., Chaudhury S., Churchill M. R., Keil K. M., Eliseev A. V., Morrow J. R. Inorg. Chem., **40**, 1591 (2001).
31. Minkin V. I., Garnovskii A. D., Elguero J., Katritzky A. R., Denisko O. V. Adv. Heterocycl. Chem., **76**, 157 (2000).
32. Кочин С. Г., Гарновский А. Д., Коган В. А., Сушко Т. Г. Журн. неорг. хим., **14**, 1428 (1969).
33. Гарновский А. Д., Гарновский Д. А., Бурлов А. С., Васильченко И. С. Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева), **40**, 19 (1996).
34. Гарновский А. Д., Минкина Л. С., Сахашиц Л. В., Курбатов В. П., Осипов О. А. Журн. общ. хим., **41**, 1884 (1971).
35. Calligaris M., Randaccio L. In: Comprehensive Coordination Chemistry, G. Wilkinson (Ed.), V. 2, P. 715. Elsevier-Pergamon Press, Oxford–New York (1987).
36. Hernandez-Molina R., Mederos A. In: Comprehensive Coordination Chemistry II, A.B.P. Lever (Ed.), V. 1, P. 411. Elsevier-Pergamon Press, Amsterdam–Oxford–New York (2003).
37. Vigato P. A., Tamburini S. Coord. Chem. Rev., **248**, 1717 (2004).
38. Vigato P. A., Tamburini S. Coord. Chem. Rev., **252**, 1871 (2008).
39. Гарновский А. Д., Алексеенко В. А., Бурлов А. С., Недзвецкий В. С. Журн. неорг. хим., **36**, 886 (1991).
40. Гарновский А. Д., Бурлов А. С., Юсман Т. А., Залетов В. Г. Коорд. хим., **21**, 62 (1995).
41. Гарновский А. Д., Бурлов А. С., Юсман Т. А., Литвинов В. В., Кочин С. Г. Коорд. хим., **21**, 471 (1995).
42. Миначева Л. Х., Иванова И. С., Дорохов А. В., Бичеров А. В., Бурлов А. С., Гарновский А. Д., Сергиенко В. С., Цивадзе А. Ю. Докл. Акад. наук, **198**, 62 (2004).
43. Иванова И. С., Дорохов А. В., Пятова Е. Н., Бичеров А. В., Бурлов А. С., Гарновский А. Д., Цивадзе А. Ю. Коорд. хим., **31**, 512 (2005).
44. Бурлов А. С., Цуканов А. В., Бородкин Г. С., Ревинский Ю. В., Дубоносов А. Д., Брень В. А., Гарновский А. Д., Цивадзе А. Ю., Минкин В. И. Журн. общ. хим., **76**, 1037 (2006).
45. Миначева Л. Х., Иванова И. С., Дорохов А. В., Бурлов А. С., Гарновский А. Д., Сергиенко В. С., Цивадзе А. Ю. Коорд. хим., **32**, 174 (2006).

46. Иванова И. С., Дорохов А. В., Пятова Е. Р., Бурлов А. С., Гарновский А. Д., Цивадзе А. Ю. Журн. неорг. хим., **52**, 1813 (2007).
47. Dorokhov A. V., Chernyshov D. Yu., Burlov A. S., Garnovskii A. D., Ivanova I. S., Pyatova E. N., Tsivadze A. Yu., Aslanov L. A., Chernyshev V. V. Acta Cryst. Sect. B, **В 63**, 402 (2007).
48. Гарновский А. Д., Гарновский Д. А., Васильченко И. С., Бурлов А. С., Садименко А. П., Садеков И. Д. Успехи химии, **66**, 434 (1997).
49. Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds / Eds. A. D. Garnovskii, B.I. Kharisov. Elsevier. Amsterdam (1999).
50. Kharisov B. I., Garnovskii A. D., Kharisova O. V., Mendez Ortiz U., Tsivadze A. Yu. J. Coord. Chem., **60**, 1435 (2007).
51. Гарновский А. Д., Бурлов А. С., Метелица А. В., Бородкина И. Г., Лысенко К. А., Безуглый С. О., Гарновская Е. Д., Сенникова Е. В., Бородин Г. С., Гарновский Д. А. Журн. общ. хим. (2009) (в печати).
52. Садеков И. Д., Абакаров Г. М., Курень С. Г., Гарновский А. Д., Минкин В. И. Журн. общ. хим., **56**, 2168 (1986).
53. Абакаров Г. М. Дисс. ... д-ра хим. наук. Южный федеральный ун-т. Ростов н/Д (2008). 332 с.
54. Vasilchenko I. S., Abakarov G. M., Lyssenko K. A., Burlov A. S., Uraev A. I., Vlasenko V. G., Borodkin G. S., Zubavichus Ya .V., Antipin M. Yu., Garnovskii A. D., Minkin V. I. IX Международный семинар по магнитному резонансу. Ростов н/Д (2008).
55. Коган В. А., Зеленцов В. В., Осипов О. А., Бурлов А. С. Успехи химии, **48**, 1208 (1979).
56. Бурлов А. С., Гарновский Д. А., Кузнецова Л. И., Волбушко Н. В., Коршунов О. Ю., Асмаев О. Т., Харисов Б. И., Бланко Л. М., Гарновский А. Д. Коорд. хим., **24**, 915 (1998).
57. Гарновский Д. А., Анцышкина А. С., Садиков Г. Г., Соуса А., Бурлов А. С., Васильченко И. С., Гарновский А. Д. Журн. неорг. хим., **43**, 1852 (1998).
58. Garcia-Vazquez J. A., Romero J., Duran M. L., Sousa A., Garnovskii A. D., Burlov A. S., Garnovskii D. A. Polyhedron, **17**, 1547 (1998).
59. Гарновский Д. А., Садиков Г. Г., Анцышкина А. С., Бурлов А. С., Васильченко И. С., Гарновская Е. Д., Сергиенко В. С., Гарновский А. Д. Кристаллография, **48**, 471 (2003).
60. Garnovskii D. A., Guedes da Silva M. F. C., Kopylovich M. N., Garnovskii A. D., Frausto da Silva J. J. R., Pombeiro A. J. L. Polyhedron, **22**, 1335 (2003).
61. Бурлов А. С., Икорский В. Н., Кошценко Ю. В., Власенко В. Г., Зарубин И. А., Ураев А. И., Васильченко И. С., Гарновский Д. А., Бородин Г. С., Николаевский С. А., Гарновский А. Д. Журн. неорг. хим., **51**, 1143 (2006).

62. Бурлов А. С., Икорский В. Н., Ураев А. И., Кощенко Ю. В., Васильченко И. С., Гарновский Д. А., Бородин Г. С., Николаевский С. А., Гарновский А. Д. Журн. общ. хим., **76**, 1337 (2006).
63. Бурлов А. С., Ураев А. И., Икорский В. Н., Николаевский С. А., Кощенко Ю. В., Васильченко И. С., Гарновский Д. А., Власенко В. Г., Зубавичус Я. В., Диваева Л. Н., Бородин Г. С., Гарновский А. Д. Журн. общ. хим., **78**, 1002 (2008).
64. Бурлов А. С., Икорский В. Н., Николаевский С. А., Кощенко Ю. В., Власенко В. Г., Зубавичус Я. В., Ураев А. И., Васильченко И. С., Гарновский Д. А., Бородин Г. С., Гарновский А. Д. Журн. неорг. хим., **53**, 1677 (2008).
65. Garnovskii A. D., Ikorskii V. N., Uraev A. I., Vasilchenko I. S., Burlov A. S., Garnovskii D. A., Lyssenko K. A., Vlasenko V. G., Shestakova T. E., Koshchlenko Yu. V., Kuzmenko T. A., Divaeva L. N., Bubnov M. P., Rybalkin V. P., Korshunov O. Yu., Pirog I. V., Borodkin G. S., Bren V. A., Uflyand I. E., Antipin M. Yu., Minkin V. I. J. Coord. Chem., **60**, 1493 (2007).
66. Garnovskii A. D., Sadimenko A. P. Adv. Heterocycl. Chem., **72**, 1 (1998).
67. Брень В. А., Осипов О. А., Минкин В. И., Брень Ж. В., Минкина Л. С., Атовмян Л. О., Алдошин С. М., Дьяченко О. А. Коорд. хим., **5**, 1058 (1979).
68. Гарновский А. Д., Курбатов В. П., Порай-Кошиц Б. А., Осипов О. А., Квитко И. Я., Минкина Л. С., Софина Е. М., Солошко-Дорошенко А. Ф. Журн. общ. хим., **40**, 2338 (1970).
69. Nivorozhkin A. L., Nivorozhkin L. E., Konstantinovskii L. E., Minkin V. I. Mendeleev Commun., **78** (1991).
70. Mistryukov A. E., Vasilchenko I. S., Sergienko V. S., Nivorozhkin A. L., Kochin S. G., Porai-Koshits M. A., Nivorozhkin L. E., Garnovskii A. D. Mendeleev Commun., **130** (1992).
71. Ураев А. И., Ниворожкин А. Л., Бондаренко Г. И., Лысенко К. А., Коршунов О. Ю., Власенко В. Г., Шуваев А. Т., Курбатов В. П., Антипин М. Ю., Гарновский А. Д. Изв. АН. Сер. Хим. 1892 (2000).
72. Biomimetic Inorganic Chemistry / Eds. R.H. Holm, E.I. Solomon. Chem. Rev., **104**, 347 (2004).
73. Ураев А. И., Курбатов В. П., Гарновский А. Д. Коорд. хим. **23**, 159 (1997).
74. Ниворожкин А. Л., Ураев А. И., Бурлов А. С., Гарновский А. Д. Рос. хим. журн. Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **40**, 162 (1996).
75. Ураев А. И., Ниворожкин А. Л., Бондаренко Г. И., Лысенко К. А., Коршунов О. Ю., Власенко В. Г., Васильченко И. С., Шуваев А. Т., Курбатов В. П., Антипин М. Ю., Гарновский А. Д. Докл. АН. **367**, 67 (1999).

76. Власенко В. Г., Ураев А. И., Зубавичус Я. В., Чернышов А. А., Гарновский А. Д., Мамин Р. К. Изв. АН РАН. Сер. физ. 500 (2008).
77. Nivorozhkin A. L., Uraev A. I., Bondarenko G. I., Antsyshkina A. S., Kurbatov V. P., Garnovskii A. D., Turta C. I., Brashoveanu N. D. Chem. Soc. Chem. Commun. 1711 (1997).
78. Ураев А. И., Курбатов В. П., Ниворожкин А. Л., Тыльченко Л. С., Власенко В. Г., Диваева Л. Н., Лысенко К. А., Антипин М. Ю., Гарновский А. Д. Изв. РАН. Сер. хим. 1771 (2002).
79. Ураев А. И., Ниворожкин А. Л., Курбатов В. П., Лысенко К. А., Антипин М. Ю., Гарновский А. Д. Коорд. хим. **26**, 947 (2000).
80. Ураев А. И., Курбатов В. П., Тыльченко Л. С., Ниворожкин А. Л., Лысенко К. А., Курданов Х. А., Антипин М. Ю., Гарновский А. Д. Докл. АН. **383**, 71 (2002).
81. Анцышкіна А. С., Порай-Кошиц М. А., Ниворожкин А. Л., Гарновский А. Д., Ниворожкин Л. Е., Острикова В. Н. Журн. неорг. хим., **35**, 154 (1991).
82. Antsyshkina A. S., Porai-Koshits M. A., Nivorozhkin A. L., Vasilchenko I. S., Nivorozhkin L. E., Garnovskii A. D. Inorg. Chim. Acta, 180, L 151 (1991).
83. Васильченко И. С., Анцышкіна А. С., Гарновский Д. А., Садиков Г. Г., Порай-Кошиц М. А., Сигейкин С. Г., Гарновский А. Д. Коорд. хим., **20**, 824 (2002).
84. Васильченко И. С., Анцышкіна А. С., Бурлов А. С., Садиков Г. Г., Ураев А. И., Ниворожкин А. Л., Гарновский Д. А., Сергиенко В. С., Курбатов В. П., Коришунов О. Ю., Гарновский А. Д. Журн. неорг. хим., **44**, 1278 (1999).
85. Vasilchenko I. S., Kuz'menko T. A., Shestakova T. E., Borisenko R. N., Divaeva L. N., Burlov A. S., Borisenko N. I., Borodkin G. S., Uflyand I. E., Garnovskii A. D. Arkivoc. 82 (2005).
86. Васильченко И. С., Кузьменко Т. А., Шестакова Т. Е., Борисенко Р. Н., Диваева Л. Н., Бурлов А. С., Борисенко Н. И., Уфлянд И. Е., Гарновский А. Д. Коорд. хим. **31**, 786 (2005).
87. Шестакова Т. Е. Дисс. ... канд. хим. наук. Ростов н/Д, 2006. 103 с.
88. Васильченко И. С., Шестакова Т. Е., Икорский В. Н., Кузьменко Т. А., Власенко В. Г., Диваева Л. Н., Бурлов А. С., Ураев А. И., Пирог И. В., Бородин Г. С., Чепурной П. Б., Бородинкина И. Г., Белецкий О. А., Карнов О. А., Уфлянд И. Е., Гарновский А. Д. Коорд. хим. **33**, 184 (2007).
89. Гарновский А. Д., Икорский В. Н., Гарновский Д. А., Васильченко И. С., Бурлов А. С., Ураев А. И. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Вип. 44, 19 (2007).

90. Васильченко И. С., Шестакова Т. Е., Икорский В. Н., Кузьменко Т. А., Власенко В. Г., Диваева Л. Н., Бурлов А. С., Морковник А. С., Боженко К. В., Ураев А. И., Пирог И. В., Утенышев А. Н., Бородин Г. С., Чепурной П. Б., Бородинкина И. Г., Карпов О. А., Хрулев А. А., Уфлянд И. Е., Алдошин С. М., Гарновский А. Д., Минкин В. И. Коорд. хим. (в печати).
91. Брень В. А., Минкин В. И. Изв. высш. учебн. зав., **25**, 663 (1982).
92. Брень В. А. Рос. хим. журн. Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **40**, 134 (1996).
93. Сергиенко В. С., Мистрюков А. Е., Литвинов В. В., Княжанский М. И., Гарновский А. Д., Порай-Кошиц М. А. Коорд. хим., **16**, 168 (1990).
94. Torzilli M. A., Colguhoun S., Douzed D., Beer R. H. Polyhedron, **21**, 697 (2002).
95. Chen F. J., Femia J. W., Zubieta J. Inorg. Chim. Acta, **307**, 149 (2000).
96. Asada H., Ozeki M., Fujiwara M., Matsushita T. Polyhedron, **21**, 1139 (2002).
97. Bluhm M. E., Ciesielski M., Görls H., Walter O., Döring M. Inorg. Chem., **42**, 8878 (2003).
98. Holland P. L., Rodgers K. R., Tolman W. B. Angew. Chem. Int. Ed., **38**, 1139 (1999).
99. Шмакова Т. О., Гарновский А. Д., Лысенко К. А., Ивахненко Е. П., Красников В. В., Симаков В. И., Васильченко И. С., Ураев А. И., Бурлов А. С., Сенникова Е. В., Богомяков А. С., Антипин М. Ю., Гарновский А. Д., Уфлянд И. Е. Изв. АН. Сер. хим. (в печати).
100. Шмакова Т. О., Гарновский А. Д., Лысенко К. А., Ивахненко Е. П., Симаков В. И., Васильченко И. С., Ураев А. И., Бурлов А. С., Богомяков А. С., Антипин М. Ю., Гарновский А. Д., Уфлянд И. Е. Коорд. хим. (в печати).
101. Burlov A. S., Lyssenko K. A., Koshchlenko Yu. V., Nikolaevskii S. A., Vasilchenko I. S., Garnovskii D. A., Uraev A. I., Garnovskii A. D. Mendelev Comm., **18**, 198 (2008).
102. Burlov A. S., Koshchlenko Yu. V., Lyssenko K. A., Vasilchenko I. S., Alexeev Yu. E., Borodkina I. G., Antipin M. Yu., Garnovskii A. D. J. Coord. Chem., **61**, 85 (2008).
103. Uraev A. I., Vasilchenko I. S., Ikorskii V. N., Shestakova T. E., Burlov A. S., Lyssenko K. A., Vlasenko V. G., Kuz'menko T. A., Divaeva L. N., Pirog I. V., Borodkin G. S., Uflyand I. E., Antipin M. Yu., Ovcharenko V. I., Garnovskii A. D., Minkin V. I. Mendelev Comm., 133 (2005).
104. Васильченко И. С., Шестакова Т. Е., Икорский В. Н., Кузьменко Т. А., Власенко В. Г., Диваева Л. Н., Бурлов А. С., Ураев А. И., Пирог И. В., Бородин Г. С., Чепурной П. Б., Бородинкина И. Г., Белецкий О. А., Карпов О. А., Уфлянд И. Е., Гарновский А. Д. Коорд. хим. **33**, 184 (2007).

105. Васильченко И. С., Икорский В. Н., Шестакова Т. Е., Кузьменко Т. А., Диваева Л. Н., Белецкий О. А., Бурлов А. С., Бородин Г. С., Ураев А. И., Уфлянд И. Е., Гарновский А. Д. Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. Естественные науки. 36 (2006).
106. Кузнецова Л. И., Бурлов А. С., Волбушко Н. В., Коршунов О. Ю., Залетов В. Г., Гарновский А. Д. Журн. общ. хим. **68**, 1338 (1998).
107. Бурлов А. С., Кузнецова Л. И., Волбушко Н. В., Коршунов О. Ю., Гарновский А. Д. Журн. общ. хим. **68**, 446 (1998).
108. Бурлов А. С., Гарновский А. Д., Кузнецова Л. И., Волбушко Н. В., Коршунов О. Ю., Асмаев О. Т., Харисов Б. И., Бланко Л. М., Гарновский А. Д. Коорд. хим., **24**, 915 (1998).
109. Метелица А. В., Бурлов А. С., Безуглый С. О., Бородинкина И. Г., Брень В. А., Гарновский А. Д., Минкин В. И. Коорд. хим., 32, 894 (2006).
110. Метелица А. В., Бурлов А. С., Безуглый С. О., Гарновский А. Д., Брень В. А., Минкин В. И., Харабаев Н. Н. Патент РФ. № 2295527. Оpubл. БИ № 8 (2007).
111. Чигаренко Г. Г., Пономаренко А. Г., Болотников В. С., Алексеев В. А., Бурлов А. С., Гарновский А. Д., Барчан Г. П. Трение и износ, **10**, 1050 (1989).
112. Чигаренко Г. Г., Пономаренко А. Г., Бурлов А. С., Васильченко И. С., Ураев А. И., Гарновский А. Д. Трение и износ, **27**, 225 (2006).
113. Чигаренко Г. Г., Пономаренко А. Г., Бурлов А. С., Васильченко И. С., Ураев А. И., Гарновский А. Д. Трение и износ, **28**, 397 (2007).
114. Кужаров А. С., Бурлакова В. Э., Задощенко Е. Г., Кужаров А. А., Ураев А. И., Бурлов А. С., Гарновский А. Д. Трение и износ, **26**, 628 (2005).
115. Бурлов А. С., Ураев А. И., Матуев В. П., Лысенко К. А., Камкин Н. Н., Гарновский А. Д., Николаевский С. А., Коган В. А., Гарновский А. Д. Коорд. хим., **34**, 916 (2008).
116. Гарновский А. Д., Бурлов А. С., Лысенко К. А., Гарновский А. Д., Бородинкина И. Г., Пономаренко А. Г., Чигаренко Г. Г., Николаевский С. А., Минкин В. И. Коорд. хим., **35**, 122 (2009).
117. Чигаренко Г. Г., Долицкая Е. В., Пономаренко А. Г., Бурлов А. С., Гарновский А. Д. А. с. СССР № 1591476 (1990).
118. Чигаренко Г. Г., Пономаренко А. Г., Белеванцева З. П., Васильченко И. С., Гарновский А. Д., Бурлов А. С., Кочин С. Г. Ас. СССР № 1616976. Оpubл. БИ № 48 (1990).
119. Чигаренко Г. Г., Горбачева В. Г., Архипова Т. В., Бурлов А. С., Алексеенко В. А., Гарновский А. Д. А. с. СССР № 1616975. Оpubл. БИ № 48 (1990).
120. Чигаренко Г. Г., Пономаренко А. Г., Бурлов А. С., Огурцова Л. В. Патент РФ, № 2119533. Оpubл. БИ № 27 (1998).

121. Чигаренко Г. Г., Пономаренко А. Г., Бурлов А. С., Гарновский А. Д. Патент РФ № 2238302. Оpubл. БИ № 29 (2004).
122. Чигаренко Г. Г., Пономаренко А. Г., Бурлов А. С., Гарновский А. Д. Патент РФ № 2277578. Оpubл. БИ № 16 (2006).
123. Чигаренко Г. Г., Пономаренко А. Г., Бурлов А. С., Гарновский А. Д., Минкин В. И. Патент РФ № 2339682. Оpubл. БИ № 33 (2008).
124. Пономаренко А. Г., Чигаренко Г. Г., Бурлов А. С., Гарновский А. Д., Минкин В. И. Патент РФ № 2339683. Оpubл. БИ № 33 (2008).

В. А. Коган

Зав. кафедрой физической и коллоидной химии ЮФУ.
Доктор химических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ,
лауреат Государственной премии СССР,
лауреат премии им. Л. А. Чугаева
Российской Академии наук

К ЮБИЛЕЮ АКАДЕМИКА В. И. МИНКИНА

У всех у нас трепетное отношение к празднованию дня рождения и, особенно, к юбилеям.

Круглая дата поэтому и называется «круглая»; она завершает круг, и прежде, чем вывести на новый виток, мы мысленно возвращаемся к точке отсчета нашего земного пути, а для ученого – это точка отсчета пути в науке. Это та пауза, которую нужно выдержать, прежде чем двигаться дальше – оглянуться, подвести итоги, подумать о будущем. И когда юбилей у человека, с которым общаешься на протяжении практически всей сознательной жизни, то волей-неволей перебираешь и свои точки отсчета, и те точки соприкосновения, которые сопровождали нас прошедшие годы.

Мы познакомились с Володей Минкиным в студенческие годы в середине 50-х годов прошлого века на химфаке РГУ. Я был на два курса младше, и тогда это уже имело значение. Он был старшим, таким и остался до настоящего времени.

В то время химфак был на Пушкинской, в старом здании, и в подвальном помещении была так называемая «комсомольская комната», где стоял большой стол для настольного тенниса, и мы отчаянно «резались», как только выдавалось свободное время. Володя играл хорошо, очень азартно и, естественно, не любил проигрывать. При всей его внешней невозмутимости и спокойствии азартность, как мне кажется, является

неотъемлемой чертой его характера. Так же азартно он болел на футболе, играл в шахматы. У нас тогда появились шахматные часы, и мы часами играли в «трех- и пятиминутки». Чаше выигрывал Минкин – быстрое мышление и знание теории всегда были его отличительной чертой. Так же азартно и основательно в науке он берется за новые неразработанные и «неподъемные» тематики в химии. Еще будучи молодым кандидатом наук, он написал ставшие знаковыми монографии по дипольным моментам в химии [1], по корреляционному анализу [2]. Не имея специальной математической подготовки, он первый из нас самостоятельно овладел методами квантовой химии, написал учебники и монографии и стал одним из крупнейших химиков-теоретиков по неклассическим структурам, широко известным во всем мире [3]. А начинать было очень трудно – тогда курс квантовой химии не читался. Я помню остроумную и точную фразу Минкина, которую он обронил на каком-то семинаре: «Химики должны преодолеть свое естественное отвращение к математике, и тогда можно овладеть квантами...»

Поступив в аспирантуру в начале 60-х, я долго выбирал тему – пробовал, перебирал разные объекты и фактически потерял первые полгода. Тогда-то я встретился с Володией Минкиным, и он поинтересовался, чем я занимаюсь. Когда я ему сказал о положении дел, он мне посоветовал заняться азометинами и их комплексами. У него всегда были простые и очень убедительные доводы. Он сказал: **«Они очень легко синтезируются – обычная конденсация амина и альдегида. Зато очень variabelьны, можно брать разные заместители в ароматических кольцах»**. Действительно, комплексы металлов с азометиновыми лигандами уже в 50–60-е годы XX в. были одним из наиболее распространенных классов комплексных соединений [4].

Мы занялись этим и сделали очень интересные работы. Мой официальный руководитель – проф. О. А. Осипов поддержал это сотрудничество, и так я, фактически, стал работать с В. Минкиным. Работать с Володией Минкиным было интересно и легко, мы продолжали общаться как студенческие приятели, хотя он был уже преподавателем, кандидатом наук, а я – аспирантом. Мне очень импонировал такой стиль общения. Врожденные интеллигентность и деликатность характерны для Владимира Минкина и до настоящего времени. Высокие звания и регалии не изменили его, что свойственно настоящему Ученому.

В основу работы мы положили главное свойство азометинов – ярко выраженную вариабельность этих соединений, позволяющих, варьируя заместители (R_1 , R_2 и т. д. в В) в ароматических частях молекулы (заместители R в С), а также целые лигандные фрагменты ($Y=N, CH$, $X=O, S, NH$), сохраняя $C=N$ связь или какой-либо элемент молекулы неизменным, целенаправленно синтезировать систематические ряды комплексных соединений, в которых плавно меняются фиксированные физико-химические свойства (рис. 1).

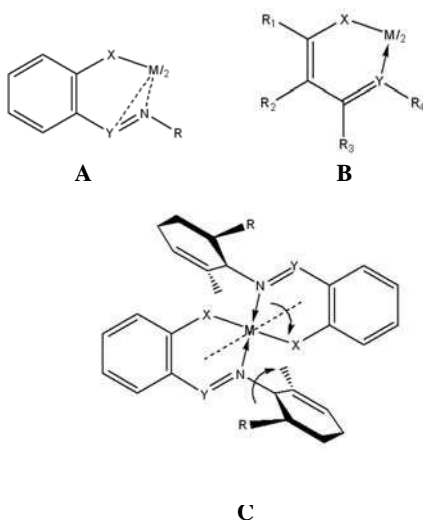


Рис. 1

По сути, мы заложили основы нового методического подхода – изучение комплексных соединений путем сопоставления в систематических рядах в качестве метода исследования. И он оказался весьма эффективен для выявления принципиально новых, ранее неизвестных особенностей строения комплексных соединений.

Одним из первых примеров применения для этих целей систематических рядов с азометиновыми лигандами был комплекс наших ранних работ с В. И. Минкиным [5–9] по азометинам еще в 1960-х годах, в которых было впервые установлено тетраэдрическое строение

металлхелатов меди (рис 1, тип С, $X=O, Y=CH$) в растворах, путем сопоставления дипольных моментов комплексов в растворах для систематического ряда, в котором последовательно менялось положение заместителя R [5,6]. Для тех времен это было очень смелое и принципиально новое заключение, так как общепринятым было то, что все комплексы меди (II) должны иметь плоский координационный узел. Когда я в 1963 г. выступал с докладом на Чугевской конференции по комплексным соединениям в Ташкенте с этим материалом [6], то в перерыве ко мне подошел председательствующий на секции, тогда уже очень известный специалист по структурной химии, профессор М. А. Порай-Кошиц, и осведомился, кто будет делать доклад о строении комплексов меди (кроме нас с В. И. Минкиным в докладе были и другие авторы). Когда выяснилось, что доклад буду делать я, он меня очень по дружески предупредил, что я как молодой и еще неопытный аспирант могу наговорить много некорректных вещей, в частности, что медные комплексы – плоские, а он знает, из еще неопубликованных данных, в Италии L. Sacconi показал тетраэдрическое строение этих соединений [10]. Он был очень удивлен, когда я ответил, что в своем докладе на основании исследований дипольных моментов доказываю именно это. (Пользуюсь случаем, чтобы еще раз подчеркнуть высокую порядочность этого благородного человека и большого Ученого.) Таким образом, эти новаторские работы по хелатам меди (II) были выполнены одновременно и независимо с аналогичными исследованиями за рубежом и нашли подтверждение в них. Исследуя эти систематические ряды методом ЭПР, мы впервые экспериментально установили закономерное изменение параметров спектра – g-фактора и а-константы сверхтонкого расщепления от структуры координационного узла при переходе от плоского к тетраэдрическому [11], получившее затем теоретическое подтверждение [12]. В дальнейшем этот критерий широко используется для определения строения комплексов меди (II) [13,14]. Непосредственное сопоставление систематических рядов меди (II), кобальта (II) и цинка (II), в которых полностью сохраняется лигандное окружение и заместители в лигандах, а варьируется только металл, позволило нам впервые предложить корректную теоретическую трактовку эффекта уплощения комплексов меди (II) несимметричностью поля центрального иона, т. е. проявлением эффекта Яна-Теллера [15].

На той же основе нами с В. И. Минкиным была впервые обнаружена [16] и доказана принципиальная возможность образования молекулярных комплексов гидроксисодержащих шиффовых оснований с сохранением внутримолекулярных водородных связей (рис. 2).

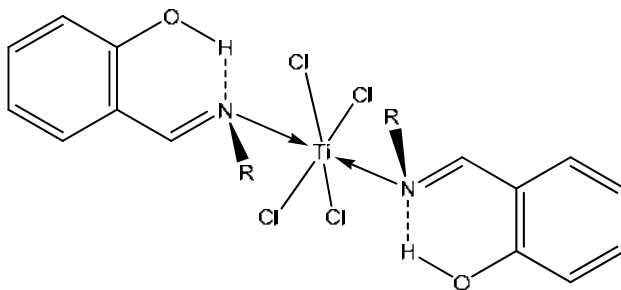


Рис. 2

В то время существовала твердая убежденность, что все орто-окси производные оснований Шиффа должны образовывать хелатные соединения типа С на рис. 1. Эти представления были догмой и принимались как должное. Мы доказали, что салицилальанилинаты при взаимодействии с галогенидами металлов (IV) в неполярных растворителях не образуют хелатные соединения, прочная внутримолекулярная водородная связь сохраняется в лиганде и образуется молекулярный комплекс за счет донорно-акцепторного взаимодействия азот азометиновой группы – металл. Для того времени это было принципиально новое явление, и мне пришлось выдержать жесткую дискуссию с москвичами из МГУ [17], которые, хотя и не имели никаких экспериментальных доказательств, поверить в это не могли. В конечном счете, наша точка зрения стала общепризнанной, а в дальнейшем мы, варьируя лигандные фрагменты и галогениды металлов, установили, что в зависимости от радиуса иона-комплексобразователя, а также лигандных фрагментов, могут образовываться как хелатные, так и нехелатные соединения [18]. Этот подход с применением систематических рядов также послужил основой для формулирования закономерности цис-строения S-содержащих металлхелатов [19, 20]. Она была впервые сформулировано нами на основе исследований широкого массива комплексов металлов не только азометинов, но и их изо- π -электронных аналогов – ароматических

азосоединений [21, 22]. Для последних было проведено непосредственное сопоставление физико-химических свойств металлхелатов (рис. 1, типа С, $Y = N$, $X = O, S, NH$) с одинаковыми лигандами и металлами, отличающимися только координационными узлами $2O2N$; $2S$, $2N$ и $4N$. Совместно со структурщиками из Черногловки [23] мы обнаружили совершенно оригинальное и интересное явление – проявлением нового типа изомерии, получение пяти- и шестичленных изомеров для азо-хелатов, а также проявление пяти-, шестичленных циклов в одной молекуле. Образование пяти-, шестичленных циклов в одной молекуле металлхелатов объяснено нами как следствие стерического взаимодействия фенильных колец двух лигандов в одной молекуле и последующей перекоординации, как показано на схеме (схема 1).

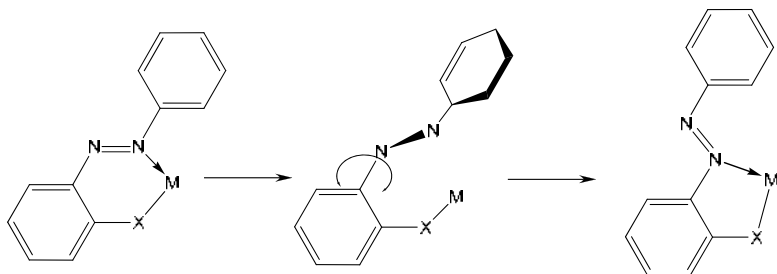


Схема 1

Эти представления об изомерных превращениях азо- и азометиновых металлхелатов были распространены нами на другие типы хелатов и подвергаются в настоящее время общетеоретическому анализу [24]. Опираясь на эти представления, были сформулированы в общем виде правила формирования [25] хелатного узла.

Правда, наши представления о цис-, транс- изомерии, гипотеза об электронной стабилизации цис-структур [20] в последнее время нуждаются в существенной корректировке. Как тут не вспомнить ироничное высказывание Станислава Ежи Лец: **«Возвращаясь к началу алфавита, мы там застаем уже другие буквы»**. Возвращаясь через много лет вновь к проблеме стабилизации цис-структур, мы установили, что цис-структура стабильна не только для S-содержащих, но и для O-содержащих металлхелатов, и нами же было показано, что для одного и того же типа хелатного узла могут осуществляться как цис-, так и транс-изомеры [27, 28].

Не стоит думать, что метод систематических рядов мы применили только к хелатам азо- и азометинов. И для других классов соединений применение системного подхода всегда является продуктивным. Например, мы изучили систематические ряды мелаллхелатов гидразонов диацетилферроцена, и получили совершенно уникальные результаты. Оказалось, что эти оригинальные макроциклы, содержащие только диамагнитные металлы, парамагнитны. Только в систематических рядах мы смогли установить, что величина парамагнетизма пропорциональна радиусу иона металла – комплексообразователя. После всестороннего изучения мы доказали, что парамагнетизм связан со способностью комплексов поглощать атмосферный кислород. А чем больше радиус иона, тем больше макроцикл поглощает кислород и выше парамагнетизм [26].

Так совместно с В. И. Минкиным был заложен и развит оригинальный подход в изучении координационных соединений, в основном, для азо- и азометинов. Отмечу также большой вклад проф. А. Д. Гарновского в развитие данного подхода, который несколько позже присоединился к исследованиям и весьма успешно занимается в этом направлении [29].

В дальнейшем мы, в основном, переключились на изучение би- и полиядерных комплексов металлов. И здесь сказалась школа и был применен тот же подход – изучение в систематических рядах. Мы начали эти работы еще в конце 60-х годов, а в 1979 г. опубликовали по нашим и зарубежным работам первый в отечественной литературе обзор по би- и полиядерным комплексам хелатного типа и их магнитным свойствам [30]. Эти воспоминания предшествуют нашей статье, написанной совместно с моим бывшим аспирантом, ныне известным ученым, проф. В. В. Луковым, которая будет опубликована ниже и посвящена некоторым результатам в этой области.

Я благодарен редакции сборника за предоставленную мне возможность совершить этот небольшой экскурс в историю, основное содержание которого – попытка воздать должное талантливому и крупнейшему Ученому за неоценимый вклад в науку в той области, к которой я тоже причастен.

Я желаю дорогому Владимиру Исааковичу после этой освежающей паузы, которая называется «юбилей», перейти на новый виток развития к новым свершениям в науке и жизни!

ЛИТЕРАТУРА

1. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968.
2. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1966. 28.6 п.л.
3. Minkin V. I., Simkin B. Ya., Menyayev R. M. Quantum Chemistry of Organic Compounds. Mechanism of Reactions. Springer. Heidelberg. 1990.
4. Yamada S., Nishikawa H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1963, **36**, 995.
5. Коган В. А., Осипов О. А., Минкин В. И., Горелов М. И. ДАН СССР. 153. 594. 1963.
6. Осипов О. А., Коган В. А., Минкин В. И., Тумакова Ж. А. Девятое Всесоюзное совещание по химии комплексных соединений (тезисы докладов). Ташкент, 1963. С. 53.
7. Минкин В. И., Осипов О. А., Коган В. А. ДАН СССР. 145. 1962. С. 336.
8. Осипов О. А., Минкин В. И., Коган В. А. Журн. физ. химии. 37. 1963. С. 1492.
9. Минкин В. И., Осипов О. А., Коган В. А., Шагидуллин Р. Р., Терентьева Р. П., Раевский О. А. Журн. физ. химии. 38. 1964. С. 1718.
10. Sacconi L., Giampolini M. J.Chem. Soc., 1964, 276.
11. Коган В. А., Залетов В. Г. Применение новейших физических методов к исследованию координационных соединений // Тезисы докл. IV Всесоюз. сов. Кишинев: Штиинце, 1971. С. 89.
12. Voronkova V. K., Zaripov M. M., Kogan V. A., Vablokov Yn .V. Phys. stat.sol.(b). 55. 1973. P. 747.
13. Ларин Г. М., Колосов В. А., Викулова Н. К., Панова Г. В. Журн. физ. химии. 19. 1974. С. 1873.
14. Ларин Г. М. Коорд. химия, 19. 1993. С. 335.
15. Коган В. А., Лемперт Л. Э., Немиров Г. В. Журн. физ. химии. 41. 1967. С. 216.
16. Коган В. А., Осипов О. А., Минкин В. И., Соколов В. И. Журн. физ. химии. 10. 1965. С. 83.
17. Чжуан Я-Уй, Лапицкий А. В., Савич Н. А. Вестник МГУ. № 4. 1960. С. 43.
18. Коган В. А., Соколов В. И., Осипов О. А. Журн. орган. химии. 40. 1970. С. 322.
19. Коган В. А., Кочин С. Г., Осипов О. А., Константиновский Л. Е. Журн. координац. химии. I. 1975. С. 691.
20. Коган В. А., Харабаев Н. Н., Осипов О. А., Кочин С. Г. Журн. структ. химии. 22. 1981. С. 126.

21. Коган В. А., Осипов О. А., Щербак С. Н., Жученко Т. А. ДАН СССР. 181. 1968. С. 1418.
22. Коган В. А., Осипов О. А., Щербак С. Н. ДАН СССР. 199. 1971. С. 384.
23. Алдошин С. М., Алексеенко В. А., Атовмян Л. О., Дьяченко О. А., Коган В. А., Кочин С. Г., Осипов О. А. Журн. координац. химии. Т. I. 1975. С. 1075.
24. Коган В. А., Щербаков И. Н. Рос. хим. журн. 48. 2004. с. 69.
25. Харабаев Н. Н., Коган В. А. Доклады АН ССР, 1985, **282**, 396.
26. Kogan V. A., Morozov A. N. (Review) in the monography «Electron Structure and High Temperature Chemistry of Coordination Compounds», 1996, Nova Science Publishers, USA.
27. Kogan V. A., Kochina S. G., Antsyshkina S., Sadikov G. G., Garnovskii A. D. Mendelev Communications, 1999. P. 82–83.
28. Коган В. А., Анцышкіна А. С., Садиков Г. Г., Сергиенко В. С., Щербаков И. Н., Кочин С. Г., Гарновский А. Д. Журн. неорг. химии. РАН, 2004. Т. 49. № 12. 1988–1992.
29. Гарновский А. Д., Уфлянд И. Е., Васильченко И. С., Ураев А. И., Бурлов А. С., Бичеров А. В., Анпилова Е. Л., Коршунов О. Ю. Рос. хим. журн. 48. 2004. С. 5.
30. Коган В. А., Зеленцов В. В., Осипов О. А., Бурлов А. С. Успехи химии. 1979, **148**, 1208.

В. А. Коган, В. В. Луков

Департамент химии,
Южный федеральный университет

НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН ГОМО- И ГЕТЕРОБИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОГНОЗИРУЕМЫМ ОБМЕННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Как известно, характер магнитных обменных взаимодействий в полиядерных комплексах переходных металлов зависит в первую очередь от особенностей их геометрического и электронного строения и в то же время определяет магнитные свойства этих веществ. Поэтому выявление взаимосвязи параметров обменного взаимодействия с особенностями строения комплексов играет ключевую роль для понимания магнитных свойств обменно-связанных систем и, следовательно, для решения структурно-химических задач магнитными методами. Кроме того, такой подход составляет теоретическую основу для синтеза кластеров с заданными магнитными характеристиками и, в конечном счете, для направленной модификации магнитоактивных материалов [1–2].

Возможность описания обменных взаимодействий в полиядерных комплексах, осуществляемого как и для любой квантово-механической системы с помощью так называемого эффективного или феноменологического гамильтониана, определяет разделение теории обменных эффектов на два взаимосвязанных направления:

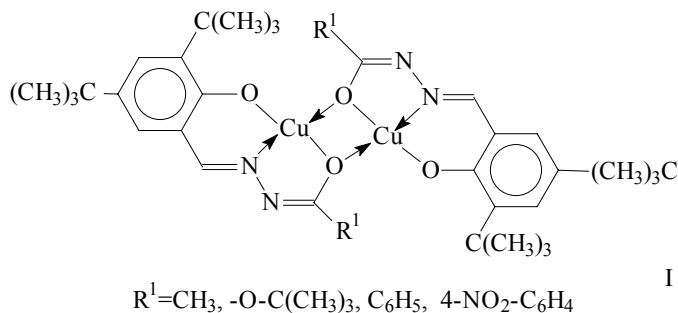
1. Выявление вида обменного гамильтониана из максимально общих соображений и разработка метода его решения с целью нахождения магнетохимических параметров путем сопоставления теоретически рас-

считанных свойств с экспериментально измеренными составляет предмет феноменологической теории обменных взаимодействий.

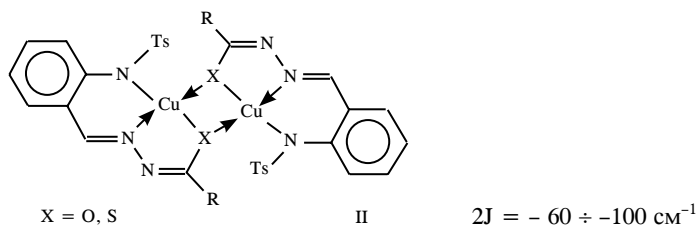
2. Расчет параметров обменных взаимодействий, исходя из теории электронного строения, т. е. нахождение их численных значений или выражений через орбитальные энергии, интегралы перекрывания и другие характеристики квантовомеханического описания строения вещества, является задачей так называемой микроскопической теории обменных взаимодействий.

В рамках первого направления нами была разработана геометрическая модель [3–4], которая позволила математически выразить природу взаимосвязи между определенным типом димеризации мономерных фрагментов и стереохимией обменного фрагмента биядерных комплексов меди (II) с гидразонами и классифицировать указанные комплексы, выделив системы с «относительно сильным» и «относительно слабым» обменным взаимодействием. *Иными словами, если представляется возможным синтетическим путем осуществлять определенный способ координации лигандной системы, то в результате может быть получено комплексное соединение с заранее заданными магнитными свойствами, и наоборот, изучая температурную зависимость магнитной восприимчивости димерного комплекса, т. е. используя феноменологический подход, можно с высокой степенью достоверности предсказать его структуру.*

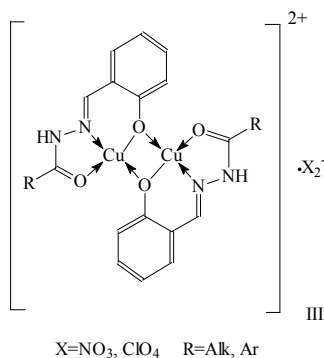
Прогностический характер данного подхода может быть проиллюстрирован многочисленными результатами, полученными в наших исследованиях. Так, например, в биядерных комплексах I, при наличии объемных трет-бутильных заместителей в молекулах лигандов ацилгидразоновых комплексов из двух возможных способов димеризации мономерных фрагментов – через феноксидные или α -оксазидные атомы кислорода – по стерическим условиям более вероятным представляется последний [5–6]. Это предполагает, в соответствии с разработанной концепцией, менее выраженный антиферромагнетизм комплексов по сравнению с тем, что должно иметь место при противоположном способе димеризации. Действительно, значения обменных параметров комплексов I не выходят за пределы «верхней» границы, определенной для систем с относительно слабым взаимодействием антиферромагнитного типа и составляют $-112 \div -138 \text{ см}^{-1}$.



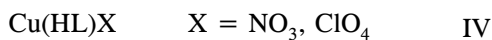
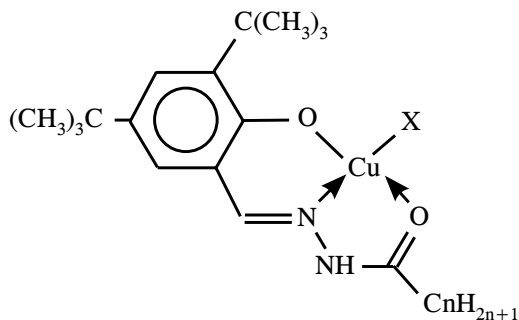
Аналогичный направленный характер димеризации, обусловленный введением тозилых заместителей в молекулы лигандов, реализован и в биядерных комплексах II [7].



Если же по синтетическим условиям реализована димеризация через феноксидные атомы кислорода, то биядерные металл-хелаты типа III характеризуются существенным усилением антиферромагнетизма ($2J = -300 \div -400 \text{ cm}^{-1}$) [8-9].



Введение объемных трет-бутильных заместителей в о-положение бензольного кольца салицилового фрагмента затрудняет по стерическим условиям димеризацию через феноксидный атом кислорода, вследствие чего комплексы типа IV



выделяются в виде мономеров, что подтверждено данными РСА (рис. 1).

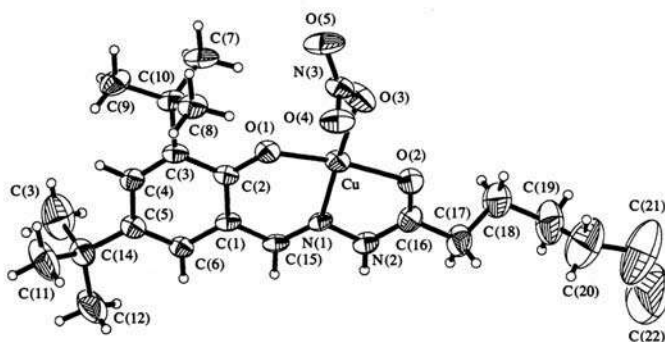
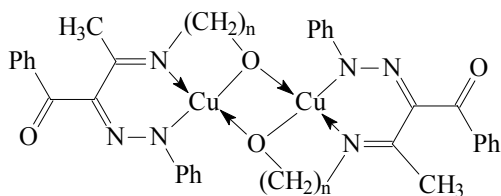


Рис. 1

Универсальный характер разработанного нами подхода подтвержден также исследованием магнитных свойств биядерных металл-хелатов меди (II) типа V [10–11]



$n = 2, 3$

V

Данные комплексы характеризуются достаточно большими значениями параметров обмена ($2J = -396 \text{ см}^{-1}$ для $n=2$ и -392 см^{-1} для $n=3$). Было предположено, что это обусловлено близким к планарному строением обменного фрагмента. Это предположение получило подтверждение в результате проведенного рентгеноструктурного анализа монокристалла биядерного комплекса типа V с $n=2$. Строение молекулы комплекса приведено на рис. 2.

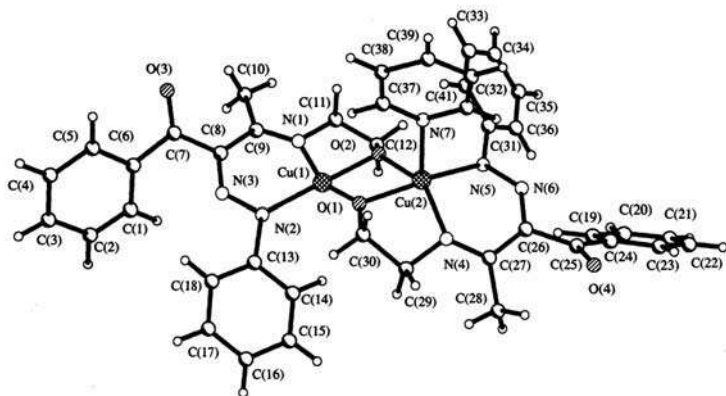
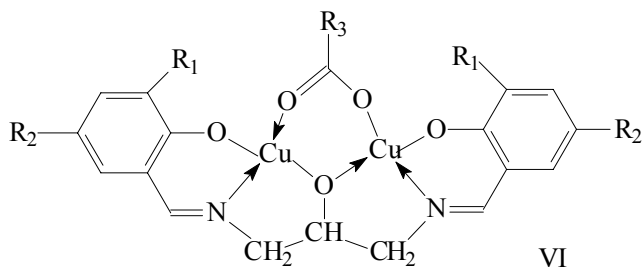


Рис. 2

Направленный дизайн биядерных металл-хелатов с прогнозируемым характером обмена может быть реализован и для систем, обладающих несимметричным обменным фрагментом, интерес к которым обусловлен относительной легкостью индивидуального варьирования

электронной и геометрической природы отдельных мостиков, как это показано для синтезированных нами биядерных комплексов типа VI (рис. 3) [12–14].



$R_1 = \text{H, Cl, t-Bu}$

$R_2 = \text{H, Cl, t-Bu, NO}_2$

$R_3 = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl, CCl}_3, \text{CF}_3, \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$

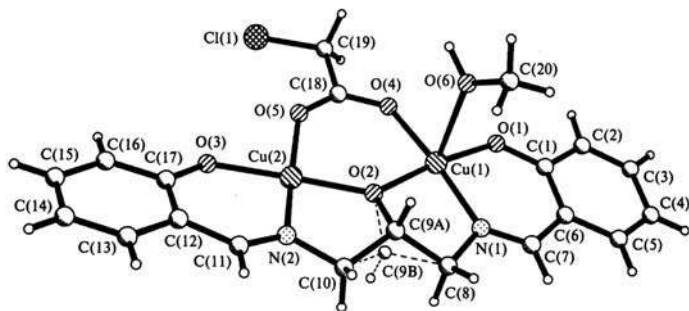


Рис. 3

Установлено, что заместители в ацетатном мостике оказывают существенное влияние на величину параметра обменного взаимодействия между ионами меди. Замена в комплексных соединениях типа VI ацетатной мостиковой группы на монохлор- и трихлорацетатную при сохранении ее координации приводит к понижению обменного параметра – 2J (табл. 1).

Магнитные свойства биядерных металлхелатов типа VI

R ₁	R ₂	R ₃	T, K	$\mu_{эфф}^*$ М.Б.	-2J, см ⁻¹
H	H	CH ₃	82 284	0,75 1,59	173
t-Bu	t-Bu	CH ₃	82 285	0,92 1,61	143
Cl	Cl	CH ₃	82 284	1,2 1,75	112
H	NO ₂	CH ₃	81 285	1,25 1,68	96
H	H	CH ₂ Cl	82 288	0,97 1,61	134
H	H	CCl ₃	82 293	1,17 1,74	116
Cl	Cl	CCl ₃	81 298	1,45 1,69	59
I	I	CCl ₃	81 295	1,29 1,74	94
H	NO ₂	CCl ₃	81 292	1,26 1,71	96
H	5,6-C ₄ H ₄	CCl ₃	81 292	1,29 1,7	90
H	H	CF ₃	82 287	0,77 1,56	188
t-Bu	t-Bu	CF ₃	82 291	0,99 1,84	145
Cl	Cl	CF ₃	82 287	0,85 1,63	161
I	I	CF ₃	82 289	0,98 1,7	138
H	5,6-C ₄ H ₄	CF ₃	82 292	1,16 1,66	106
H	NO ₂	CF ₃	82 287	1,01 1,64	149

* Значение $\mu_{эфф}$ рассчитано на один атом меди в биядерной молекуле.

Нами было также показано, что для рассматриваемых систем последовательная замена хлора на фтор приводит не к уменьшению, как следовало бы ожидать с учетом электромерного эффекта фтора, а к увеличению обменного параметра во всех случаях при сопоставлении комплексов с одинаковыми R_1 и R_2 (см. табл. 1). Такое anomальное поведение фтора в данных соединениях представлялось весьма интересным и неординарным и требовало объяснения. Был проведен *ab initio* расчет (HF/MP2) электронного строения мостиковых лигандов – галогензамещенных ацетат-анионов в базисе 6-311G+(d,p). Распределение электронной плотности приведено на рис. 4.

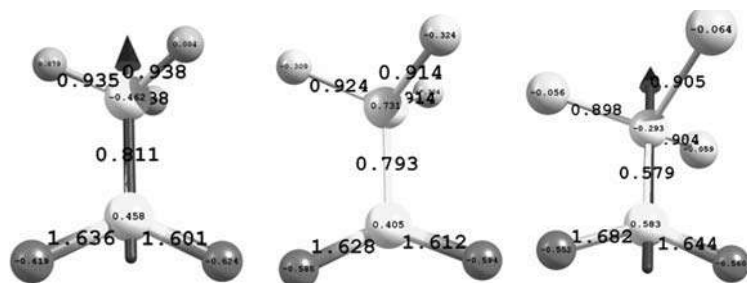


Рис. 4

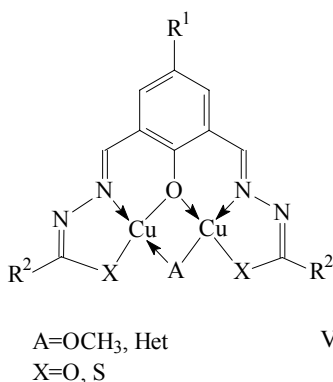
Наилучшая корреляция параметров электронного строения мостикового лиганда с величиной обменного интеграла $-2J$ соответствующих комплексов наблюдается для σ -электронных плотностей на атомах ацетатного мостика, участвующих в обменном фрагменте:

	$-2J, \text{см}^{-1}$	σ -плотности на атомах ацетатного мостика		
C_{ac}	O_{ac}	O_{ac}		
CH_3	173	2,7079	5,0659	5,0809
CCl_3	116	2,5639	5,0178	5,0394
CF_3	188	2,7244	5,0578	5,0769
Коэфф. корреляции	0,9945	0,9370	0,9595	

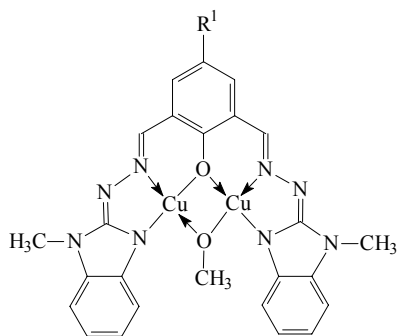
Увеличение σ -заселенности орбиталей карбоксильной группы приводит к увеличению обмена антиферромагнитного типа между па-

рамагнитными ионами меди (II). Таким образом, результаты квантово-химического расчета показывают, что в целом электронная плотность в канале обмена по системе σ -связей в карбоксилатных мостиках в трифторметильных заместителях выше, нежели чем в трихлорметильных производных и сопоставима со значениями, полученными для комплексов с незамещенной ацетатной группой. Очевидно, что данное обстоятельство и может рассматриваться как одна из основных причин «аномального» увеличения антиферромагнетизма комплексов I с трифторметильными аналогами.

Удобными для анализа в рамках развитого подхода являются также биядерные металлохелаты на основе бис-гидразонов 2,6-диформилфенола – «бинуклеирующие лигандные системы» (термин, введенный еще в 1970 г.) типа VII–VIII [15–22].



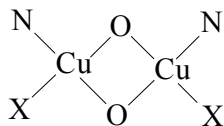
VII



VIII

Планарность мостиковых фрагментов в сочетании с достаточно большими значениями валентных углов CuOCu ($> 102^\circ$) подразумевает эффективное перекрывание магнитных орбиталей и, как следствие, существенный антиферромагнетизм комплексов ($2J = -350 \text{ см}^{-1} \div -700 \text{ см}^{-1}$). Сравнительный анализ обменных параметров биядерных комплексов VII–VIII позволил выявить и теоретически интерпретировать одну интересную особенность рассматриваемого класса соединений – закономерное усиление обменного взаимодействия антиферромагнитного типа при последовательном замещении атомов O на атомы N и S в хелатном узле $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{X}_2$ [23]. В рамках использованного нами подхода был осуществ-

влен квантово-химический расчет методом PMX фрагментов $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{X}_2$, моделирующих структуру хелатных циклов в комплексах типа IX.



IX

$\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{S}.$

В табл. 2 приведены результаты расчета энергий (E) верхней занятой МО (ВЗМО) и нижней свободной МО (НСМО) фрагментов $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{X}_2$, а также величины энергетического расщепления (Δ) между этими орбиталями при последовательном варьировании электронной природы X . Зависимость энергии указанных орбиталей и величины Δ^2 от электронной природы хелатного окружения ионов Cu^{2+} представлена на рис. 5.

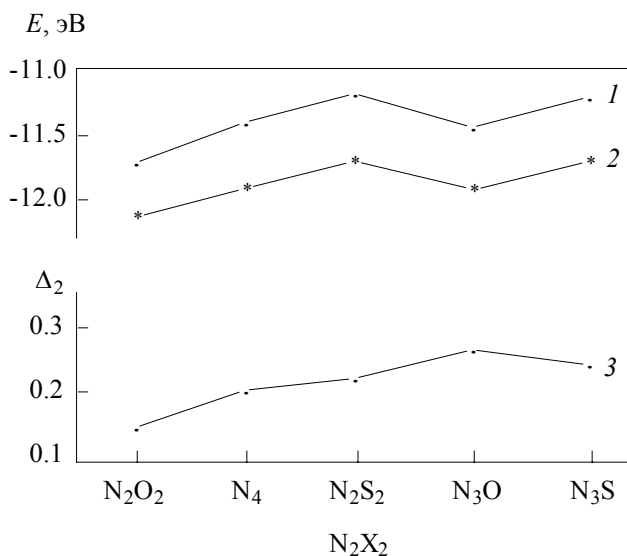


Рис. 5

**Относительные энергии молекулярных орбиталей модельных фрагментов
 $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{X}_2$ (X = O, N, S)**

Фрагмент	$E_{\text{НСМО}}, \text{ эВ}$	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{ эВ}$	Δ^2*
$\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{O}_2$	-11,692	-12,091	0,159
$\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_4$	-11,361	-11,798	0,191
$\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$	-11,111	-11,553	0,195
$\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{O}$	-11,476	-11,995	0,269
$\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$	-11,204	-11,707	0,253

* $-\Delta = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}$.

В соответствии с хорошо известным орбитальным подходом к интерпретации обменных эффектов очевидно, что величина Δ^2 пропорциональна антиферромагнитной составляющей обменного взаимодействия между двумя ионами меди, поэтому приведенные в табл. 2 значения Δ^2 могут быть качественно сопоставлены с величинами $2J$ и Δ^2 для «симметричных» хелатных фрагментов ряда $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{O}_2$ $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_4$ $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$. Следовательно, можно предположить, что электронный фактор, проявляющийся во взаимосвязанном изменении электроотрицательности атомов X и величины Δ^2 , оказывает определяющее влияние на изменение силы обменного антиферромагнитного взаимодействия в соединениях типа VII–VIII.

Как следует из данных табл. 2, переход к «несимметричным» хелатным фрагментам $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{O}$ и $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ должен приводить к весьма существенному росту антиферромагнетизма. С целью экспериментальной проверки данного предположения синтезированы «несимметричные» биядерные комплексы IX–X [24–28].

Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости комплексов IX–X подтвердило их антиферромагнетизм (табл. 3).

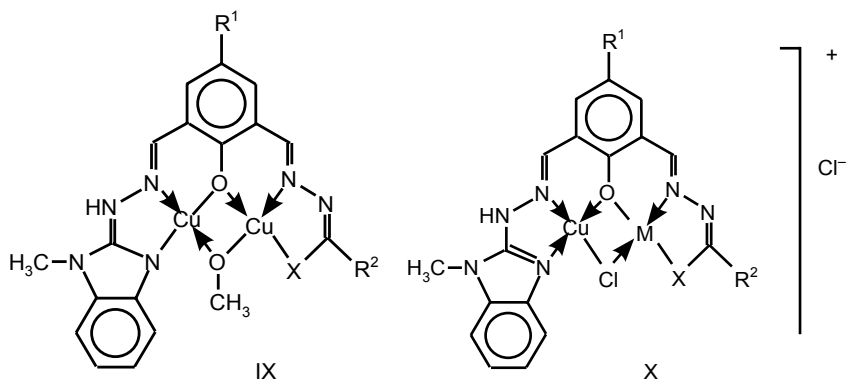


Таблица 3

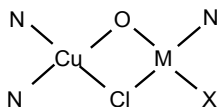
Обменные параметры гомо- и гетеробиядерных комплексов IX–X

Тип соединения	R ¹	R ²	X	M ²⁺	-2J, см ⁻¹
IX	OCH ₃	C ₆ H ₅	O		145,4
IX	CO ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	O		138,8
IX	CH ₃	C ₆ H ₅	O		160
IX	CH ₃	C ₆ H ₁₃	O		162
IX	CH ₃	NH ₂	S		460
X	CH ₃	C ₆ H ₁₃	O	Cu	84
X	CH ₃	C ₁₇ H ₃₅	O	Cu	86
X	CH ₃	C ₆ H ₅	O	Cu	96
X	CH ₃	4-NO ₂ C ₆ H ₄	O	Cu	70
X	CH ₃	NH ₂	S	Cu	131
X	CH ₃	C ₆ H ₁₃	O	Ni	4
X	CH ₃	C ₁₇ H ₃₅	O	Ni	2
X	CH ₃	4-NO ₂ C ₆ H ₄	O	Ni	3
X	CH ₃	NH ₂	S	Ni	30
X	CH ₃	C ₆ H ₅	O	VO	101
X	CH ₃	CH ₃	O	VO	106,4
X	CH ₃	NH ₂	S	VO	147,8
X	CH ₃	C ₆ H ₅	O	Mn	48

Окончание табл. 3

Тип соединения	R ¹	R ²	X	M ²⁺	-2J, см ⁻¹
X	CH ₃	4-NO ₂ C ₆ H ₄	O	Mn	65
X	CH ₃	CH ₃	O	Mn	28,4

Однако величины обменных параметров оказались существенно ниже в случае X = O, нежели отмеченные выше для «симметричных» систем типа VII–VIII, и лишь для X = S величины 2J примерно одинаковы. Таким образом, переход от симметричных бис-ацилгидразоновых производных к ассиметричным приводит к тому, что геометрический фактор, отражающий особенности строения как хелатных узлов, так и биядерных молекул комплекса, становится преобладающим по сравнению с электронным. С данным выводом полностью согласуются результаты квантово-химических расчетов электронного строения обменного фрагмента XI, выполненные с целью выяснения влияния на магнитные свойства природы одного из мостиковых атомов (замена OCH, на Cl), природы металла (M = Cu²⁺, VO²⁺, Mn²⁺) и атомов X. В табл. 4 приведены результаты расчета E_{ВЗМО} и E_{НСМО} фрагментов XI, а также квадрат величины электронного расщепления между этими орбиталями при последовательном варьировании M и X.



X = O, S XI

Таблица 4

Относительные энергии молекулярных орбиталей модельных фрагментов XI

X	M	E _{НСМО} , эВ	E _{ВЗМО} , эВ	Δ ^{2*}
O	Cu	-11,251	-11,412	0,026
S	Cu	-11,136	-11,395	0,067
O	VO	-10,193	-11,404	1,467

Окончание табл. 4

X	M	$E_{\text{НСМО}}, \text{эВ}$	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{эВ}$	Δ^2*
S	VO	-10,192	-11,401	1,462
O	Mn	-11,532	-11,848	0,100

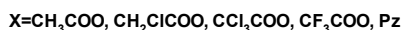
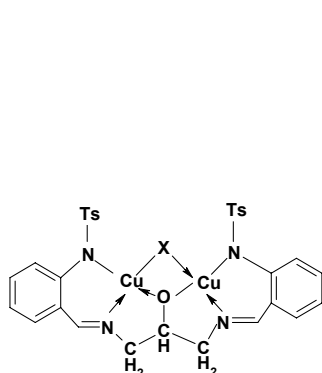
* $-\Delta = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}$.

Сравнение $2J$ гомобиядерных комплексов с величинами Δ^2 при последовательной замене $X = O$ на $X = S$ (см. табл. 3, 4) показывает, что в данном случае, как и для систем с дикислородным мостиком, при аналогичном строении биядерного комплекса в целом переход от атомов кислорода к атомам серы приводит к увеличению величины Δ^2 и соответствующему усилению обменного взаимодействия антиферромагнитного типа.

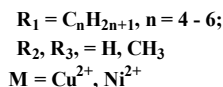
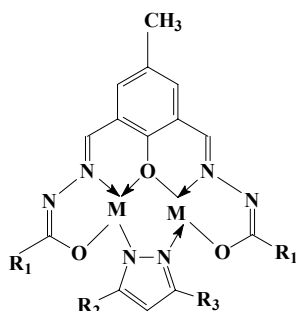
Аналогичная тенденция в принципе может быть отмечена и при переходе к гетеробиядерным комплексам типа $X(M = \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+})$. Уменьшение по абсолютной величине обменного параметра комплексов с Ni^{2+} (см. табл. 3) по сравнению с Cu^{2+} с позиций теории одноэлектронных каналов обмена объясняется увеличением числа перекрестных каналов, среди которых могут быть ферромагнитные [29]. Аналогичный анализ для комплексов с Mn^{2+} позволяет констатировать, что антиферромагнетизм этих комплексов выражен сильнее, нежели для гомобиядерных систем, что полностью согласуется большей величиной Δ^2 (см. табл. 4). Вместе с тем, в случае комплексов X с Ni^{2+} , VO^{2+} , Mn^{2+} совпадение экспериментальных данных с результатами квантовохимических расчетов является скорее случайным, нежели закономерным, поскольку при проведении расчетов мы предполагали, что ферромагнитный вклад в общую величину обменного параметра $2J$ для гетеропары остается таким же, как и для биядерной системы $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$, что, конечно же, не следует считать достаточно строгим допущением.

Не вызывает сомнений то обстоятельство, что выявление определенных магнитоструктурных корреляций для любого типа обменно-связанных систем подразумевает получение кристаллографических данных для серии близких по структуре и свойствам комплексных соединений. Однако решение данной задачи в подавляющем большинстве случаев осложнено недоступностью монокристаллов из-за чрезвычайно

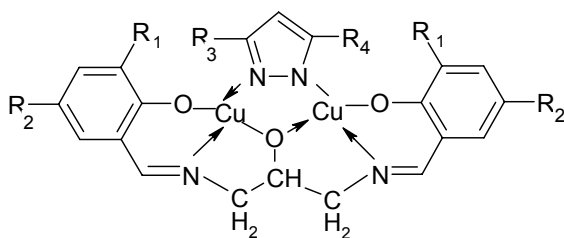
малой растворимости би- и полиядерных координационных соединений в большинстве органических растворителей. Альтернативным подходом в данном случае является предложенное нами комплексное сочетание магнетохимического эксперимента и современного физико-химического метода исследования – EXAFS и XANES-спектроскопии. В рамках данного подхода нами изучены биядерные металл-хелаты типов XII–XIV [30–33].



XII

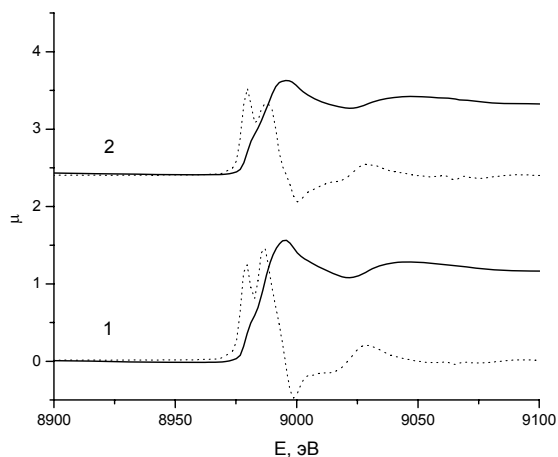


XIII

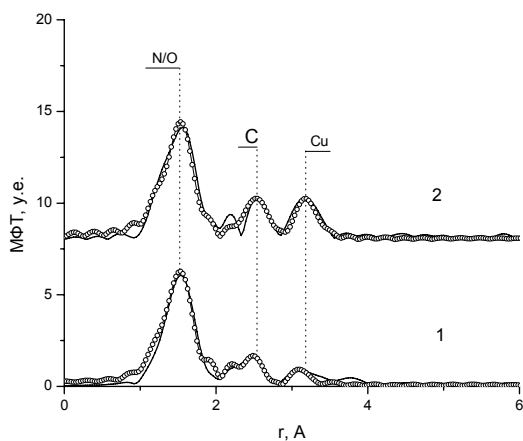


XIV

Пример XANES и EXAFS-спектров для соединения XIV приведен на рис. 6.



Сu К-края нормализованных спектров поглощения-XANES соединений $1\text{-C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cu}_2$, $2\text{-C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cu}_2$ (сплошная линия) и их первые производные (пунктирная линия)



МФТ EXAFS К-края меди для соединений $1\text{-C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cu}_2$, $2\text{-C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cu}_2$. Сплошная линия – эксперимент, кружками – расчет

Рис. 6

Данный метод позволяет относительно легко установить структурные параметры для ближайшего атомного окружения центральных ионов в координационных соединениях и сопоставить их с параметрами обмена. Эти параметры оказались в пределах, установленных в рамках концепции геометрического моделирования структуры обменного фрагмента, и хорошо согласуются с экспериментальными значениями длин связей и валентных углов.

Таким образом, проведенные нами исследования дают основания полагать, что в их результате разработана и апробирована теоретико-экспериментальная концепция направленного дизайна и препаративного выделения обменно-связанных комплексов с заданным характером и силой обменного взаимодействия между парамагнитными центрами-ионами переходных металлов первого ряда. Показано, что данная концепция носит прогностический характер и может быть использована для анализа и интерпретации магнетохимического поведения би- и полиядерных металл-хелатов с различными типами полидентатных лигандов.

Литература

1. Калинин В. Т., Ракитин Ю. В. Введение в магнетохимию. М.: Наука, 1980. 302 с.
2. Ракитин Ю. В., Калинин В. Т. Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994. 272 с.
3. Коган В. А., Луков В. В. // Координац. химия, 1993. Т. 19. № 6. С. 476.
4. Луков В. В. Дис. ... д-ра хим. наук. Ростов н/Д: РГУ, 2000.
5. Луков В. В., Кныш А. А., Любченко С. Н. и др. // Координац. химия. 2002. Т. 28. № 12. С. 934.
6. Туполова Ю. П., Луков В. В., Коган В. А. и др. // Журн. неорганич. химии. 2003. Т. 48. № 11. С. 1780.
7. Popov L. D., Tupolova Yu. P., Lukov V. V., Shcherbakov I. N., Burlov A. S., Levchenkov S. I., Kogan V. A., Lyssenko K. A., Ivannikova E. V. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 1673.
8. Kogan V. A., Lukov V. V., Levchenkov S. I., Antipin M. Yu., Shishkin O. V. // Mend. Comm., 1998. Vol. 4, P. 145–147.
9. Коган В. А., Луков В. В. // Координац. химия, 1997. Т. 23. № 1. С. 13–17.
10. Донцова Е. В., Луков В. В., Коган В. А. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 9. С. 689.

11. Донцова Е. В., Луков В. В., Коган В. А. и др. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 12. С. 2063.
12. Луков В. В., Коган В. А., Туполова Ю. П. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 12. С. 1993.
13. Коган В. А., Луков В. В., Новоторцев В. М. и др. // Изв. АН РФ. Сер. хим. 2005. № 3. С. 592.
14. Tуполова Yu. P., Kogan V. A., Lukov V. V., Popov L. D., Gevorkyan I. E. Synthesis and magnetic properties of the novel binuclear copper (II) metallochelates with unsymmetrical exchange fragment including heterocyclic derivatives // Transition Metal. Chem. 2007. V. 32. P. 656.
15. Левченков С. И., Коган В. А., Луков В. В. и др. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1687.
16. Левченков С. И., Коган В. А., Луков В. В. и др. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 12. С. 1992.
17. Коган В. А., Попов Л. Д., Луков В. В. и др. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 10. С. 1676.
18. Левченков С. И., Луков В. В., Коган В. А. и др. // Коорд. химия. 1996. Т. 22. № 7. С. 557.
19. Луков В. В., Левченков С. И., Щербаков И. Н. и др. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 7. С. 544.
20. Левченков С. И., Луков В. В., Коган В. А. и др. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1110.
21. Луков В. В., Донцова Е. В., Посохова С. В. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 11. С. 874.
22. Луков В. В., Геворкян И. Э., Донцова Е. В. и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 2. С. 157.
23. Коган В. А., Луков В. В. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 3. С. 189.
24. Левченков С. И., Луков В. В., Коган В. А. // Коорд. химия. 1996. Т. 22. № 2. С. 153.
25. Луков В. В., Левченков С. И., Коган В. А. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 8. С. 1332.
26. Луков В. В., Левченков С. И., Коган В. А. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 9. С. 678.
27. Левченков С. И., Луков В. В., Щербаков И. Н. и др. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 12. С. 915.
28. Луков В. В., Левченков С. И., Посохова С. В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 3. С. 234.
29. Mukherjee S., Weyhermüller T., Bothe E. et al // Eur. J. Inorg. Chem., 2003. P. 1956.

30. Попов Л. Д., Туполова Ю. П., Левченков С. И. и др. Магнитные свойства комплексов меди (II) с некоторыми гидразонами замещенных салициловых альдегидов // Коорд. хим. 2007. Т. 33. № 3. С. 216.
31. Туполова Ю. П., Луков В. В., Коган В. А. и др. Новые моно- и биядерные комплексы меди (II) с гидразонами производных салицилового альдегида // Коорд. хим. 2007. Т. 33. № 4. С. 310.
32. Popov L. D., Shcherbakov I. N., Levchenkov S. I., Tupolova Y. P., Kogan V. A., Lukov V. V. // J. Coord. Chem. 2008. V. 61. № 3. P. 392.
33. Tupolova Yu. P., Popov L. D., Lukov V. V., Shcherbakov I. N., Levchenkov S. I., Kogan V. A., Maevskiy O. V., Vlasenko V. G., Зубенко А. А. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2009. V. 635. P. 530.

А. Ф. Пожарский

Заведующий кафедрой органической химии
Южного федерального университета,
доктор химических наук, профессор

МИНКИНСКИЙ ПОЧЕРК

О Володе Минкине я услышал впервые, когда был еще школьником. Мой отец, Федор Тихонович Пожарский, доцент кафедры органической химии РГУ, часто делился дома факультетскими новостями. И вот с некоторых пор он стал рассказывать, что в его группе появился студент, резко выделяющийся остротой ума, целеустремленностью и кругозором. Вскоре я и сам стал студентом. Как-то на первом курсе, в перерыве семинара в двухэтажном корпусе во дворе старого химфака, мы заглянули в дипломантскую кафедры органической химии. Один из сокурсников указал мне на стоявшего в центре комнаты улыбавшегося студента: «Это Минкин». Запомнилось, что Володя в тот момент перешучивался с дипломницей, а в лаборатории царила веселая обстановка, надо сказать, присущая всей тогдашней факультетской жизни. Чего стоили знаменитая стенгазета «Сквозь фильтр» и факультетские вечера с замечательными концертами, в составлении программы которых, как мне рассказывали, иногда участвовал и Володя!

Прошло два года, и Володя Минкин стал преподавателем нашей кафедры, превратившись во Владимира Исааковича. Примерно в то же время под руководством профессора Андрея Михайловича Симонова я, сначала как студент, а затем и аспирант, ставил свои первые научные опыты. В небольшом кабинете заведующего, помимо его письменного стола, находились тяга и два лабораторных стола, один из которых был мой. Волей-неволей приходилось быть свидетелем ежедневных бесед Андрея Михайловича с посетителями и сотрудниками, включая Владимира Исааковича. Он делился с заведующим своими идеями, планами и, как правило, рассказывал о новостях химии. После таких бесед Андрей

Михайлович, выдержав время, всегда говорил: «Какая все же умница Владимир Исаакович!».

Наблюдая за Владимиром Исааковичем и общаясь с ним, нельзя было не обратить внимания на его начитанность, широту интересов, быстроту и концептуальность мышления, скорее свойственную физикам-теоретикам. Закономерно, что он вскоре переключился с органического синтеза на физические и теоретические методы: первым на факультете начал использовать квантово-механические расчеты, электронную, люминесцентную и ЯМР спектроскопию, корреляционный анализ. Во многом благодаря ему в 60-е годы на факультете получил большое развитие метод дипольных моментов. Практически все эти направления, объединяемые понятием физическая органическая химия, нашли отражение в книгах, написанных Владимиром Исааковичем совместно с коллегами. Книги эти сыграли и продолжают играть немалую роль в подготовке молодых кадров, поскольку посвящены вопросам, которые еще не успели попасть в лекционные курсы и тем более в учебники.

Для меня особую роль сыграла монография Ю. А. Жданова и В. И. Минкина «Корреляционный анализ», в которой Владимир Исаакович, по-видимому, только по алфавиту значился вторым автором. Я пользовался ею, пожалуй, больше других в моей домашней библиотеке. Написанная легко, систематично, снабженная удобными таблицами, она до сих пор не утратила своей ценности. Каждый раз, беря ее в руки, удивляюсь проявленной авторами эрудиции и особенно объему подвергнутого глубокому анализу материала. А ведь Владимиру Исааковичу было тогда около 30 лет.

Я уже упомянул о том, что большинство ярких научных новостей приходило от Владимира Исааковича. Откуда он их брал? Конечно, в первую очередь из чтения периодической и монографической литературы. С конца войны и до начала 70-х годов университетская библиотека снабжалась едва ли не всей нужной химической литературой. В маленьком и уютном кабинете иностранной литературы всегда можно было встретить кого-то из химиков-органиков (включая молодого ректора РГУ Ю. А. Жданова), просматривающих последние журнальные поступления. Сам я также приобщился к систематическому просмотру периодики еще на 4 курсе. Каждый раз, открывая новый журнал, убеждался, что он уже просмотрен Минкиным. Об этом говорила маленькая изящная буква «В»,

написанная перед оглавлением. Читая журналы, причем и с физической тематикой, Владимир Исаакович явно видел в них больше других: за счет своего кругозора, быстрого чтения и схватывания материала.

Будучи блестящим лектором и методистом, в начале 80-х годов Владимир Исаакович, к сожалению, отошел от преподавательской деятельности. Тем не менее, он остался активным пропагандистом новых научных знаний. Так, именно от него многие недавно узнали о достижениях нанохимии, о спинтронике, молекулярных машинах, по его инициативе на факультете действует школа юных химиков и лекторий для студентов, посвященный последним достижениям химии.

Научное общение с Владимиром Исааковичем заряжает новыми идеями и неизменно несет педагогический эффект. Он, как никто другой, может кратко и доступно объяснить непонятный теоретический вопрос, который более узко мыслящие физики всегда умудряются усложнить и запутать. С Владимиром Исааковичем интересно и поучительно писать совместные статьи, хотя мне, к сожалению, пришлось участвовать в этом всего дважды.

В начале 60-х годов, изучая химию N-арилимидазолов, я заинтересовался природой электронного взаимодействия азольного и фенильного ядер. Были измерены дипольные моменты и электронные спектры поглощения этих соединений. В общих чертах картина было понятна, но не хватало теоретической глубины. Владимир Исаакович предложил провести квантово-химическое исследование N-арилимидазолов. Мы набросали план работы, составили список интересующих нас молекул. В университете тогда еще не было подходящего компьютера для подобных расчетов, и Владимир Исаакович договорился об их проведении со своим другом Ю. А. Остроумовым, работавшим, кажется, в Новосибирске. Так, появилась наша первая совместная работа: Минкин В. И., Пожарский А. Ф., Остроумов Ю. А. «Приложение метода молекулярных орбит к исследованию эффектов сопряжения между фенильным и пятичленным N-гетероароматическим кольцами», *Химия гетероцикл. соедин.*, **1966**, No 4, с. 551-560. А недавно, уже с нашими учениками В. А. Озерянским и А. В. Миловым, мы опубликовали работу, посвященную сильным органическим основаниям. (Ozeryanskii V. A., Milov A. V., Minkin V. I., Pozharskii A. F., "1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene 2,7-Diolate: a simple arylamine nitrogen base with hydride-ion-comparable proton affinity", *Angew.*

Chem. Intern Ed. (English), 2006, v. 45, № 9, 1453–1456.) Сравнивая две эти статьи, видишь, как далеко ушла за прошедшие 40 лет теория, и сколько потребовалось усилий, чтобы идти в ногу со временем, а то и опережать его. Владимиру Исааковичу это оказалось под силу, хотя однажды я услышал от него: «Занятие наукой – нелегкое дело».

Безусловно, природный талант, трудоспособность и целеустремленность – главные составляющие успеха и признания, которое В. И. Минкин заслужил в научном мире. Но нельзя не упомянуть и о некоторых качествах, так сказать, второго плана. Например, Владимир Исаакович исключительно обязательный и пунктуальный человек. Даже сейчас, при всей своей занятости, он никогда не забывает о сделанном обещании принести какую-нибудь интересующую тебя книгу, позвонить или встретиться для разговора. Он сразу же отвечает на электронные письма, предупреждает о переносе назначенных мероприятий и т. д. Конечно, его ученики и сотрудники могли бы привести множество других примеров такого рода.

Наверное, в любой профессиональной деятельности важны человеческие контакты. Но в науке без интенсивного обмена опытом, знаниями и идеями сделать в буквальном смысле ничего нельзя. Мы знаем, что круг коллег и научных контактов Владимира Исааковича огромен: от Нобелевских лауреатов и маститых профессоров до подающих надежды молодых ученых. Он регулярно выезжает в научные командировки, выступает с лекциями, приглашает в НИИФОХ ученых со всего мира, посылает своих сотрудников перенимать чей-то опыт и охотно делится опытом с другими. Во многом, если не исключительно благодаря Владимиру Исааковичу, возглавляемый им институт в последние годы оснастился многими современными приборами, доступ к которым открыт и сотрудникам химфака.

Меня всегда интриговал и был загадкой почерк Владимира Исааковича: прихотливо написанные с выраженным левым наклоном и слегка суженные буквы. Почерк, резко отличающийся от других, и характеризующий какой-то особый склад мышления и устройство мозга. Почерк этот также уникален, как и вся многогранная деятельность Владимира Исааковича, о которой я рассказал здесь, по существу, только вскользь.

Кафедра органической химии ЮФУ гордится своим знаменитым выпускником и желает Владимиру Исааковичу дальнейших творческих успехов, бодрости, энергии и здоровья!

А. Ф. Пожарский

Владимир Исаакович Минкин
(второй справа) вместе с аспирантом
Н. Д. Виткевичем, профессором
А. М. Симоновым (в центре)
и доцентом Ф. Т. Пожарским
(1959 г.)



Владимир Исаакович Минкин
(первый ряд, второй слева)
с сотрудниками кафедры
органической химии (1960 г.)



Г. А. Душенко, И. Е. Михайлов

Южный научный центр Российской Академии наук,
Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41.
НИИ физической и органической химии
Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2. E-mail: mikhail@ipoc.rsu.ru

ГУМБОЛЬДТСКАЯ ОСЕНЬ

Хотелось бы написать несколько слов об истории развития явления «Ацилотропной таутомерии», открытого в 1976 г. Владимиром Исааковичем Минкиным в соавторстве с Ю. А. Ждановым и Л. П. Олехновичем. Суть этого явления изложена в легендарном «Молекулярном дизайне таутомерных систем». В последующие годы к ряду ацилотропных перегруппировок добавились открытия многочисленных карбоно- и элементотропных перегруппировок с мигрантами, охватывающими почти всю область III–VII Главных групп Периодической системы, так что такого рода миграции стали в один ряд с общеизвестными прототропной и металлотропной видами таутомерии, вписав новую главу в Бутлеровскую теорию химической связи. Под руководством академика В. И. Минкина в школе «Ацилотропной таутомерии» успешно защищены 5 докторских и несколько десятков кандидатских диссертаций. Написан ряд обзоров, учебное пособие и, наконец, «Молекулярный дизайн II» – книга «Молекулярные перегруппировки циклополиенов» (2008 г., издательство «Наука»). В основу последней положен обзор «Круговые перегруппировки циклополиенов, содержащих элементцентрированные мигранты», вышедший в 2003 г. в журнале «Успехи химии». А сам этот обзор был результатом «Гумбольдтской осени» 1999 г., когда Владимир Исаакович работал в качестве профессора в Гумбольдтском университете г. Берлина по приглашению профессора А. Жунке и получил Международную премию им. Александра фон Гумбольдта.

Берлинский университет имени Гумбольдта (нем. Humboldt-Universität zu Berlin) – старейший из четырех университетов Берлина.

Основан в 1809 г. по инициативе Вильгельма фон Гумбольдта. В историю Гумбольдтского университета вписано много имен известных ученых. За достижения в области химии Нобелевскую премию получили Якоб Эрик Вант-Гофф, Вальтер Нернст, Отто Ган и Эмиль Фишер, который в 1892 г. был приглашен в Университет в Берлине, где он проработал до самой смерти в 1919 г.

И вот в том самом Фишеровском кабинете и творил Владимир Исаакович, используя литературу богатейшей местной библиотеки. Его идеи и находки той «Гумбольдтской осени» 1999 г. легли в основу дальнейшего развития тематики карбоно- и элементотропных перегруппировок и обозначили пути практического приложения этого фундаментального явления – создания молекулярных наномоторов и новых реагентов-переносчиков функциональных групп. В это же время Владимир Исаакович выступил с докладом на конференции в г. Аахене по химии селен- и теллур-содержащих соединений, где показал, что, группы, центрированные элементами O, S, Se, Te, образуют уникальный систематический ряд достаточно быстрых мигрантов в шкале времени ЯМР. Авторы данной статьи присутствовали вместе с Владимиром Исааковичем на этой конференции и ниже приводят несколько фотографий, сделанных в исторических местах милейшего немецкого городка Аахен.





Г. А. Душенко, И. Е. Михайлов

КРУГОВЫЕ МИГРАЦИИ АЗОТЦЕНТРИРОВАННЫХ ГРУПП В ЦИКЛОПОЛИЕНАХ

Внутримолекулярные низкоэнергетические круговые перегруппировки азотцентрированных групп в циклополиенах, сопровождающиеся обратимым разрывом-образованием связей между мигрантом и карбоциклической системой, имеют большое теоретическое значение, поскольку они протекают как элементарные акты химических превращений, хорошо моделирующие механизмы сложных органических и биохимических реакций. В практическом плане данные соединения также достаточно широко применяются. Они выступают в качестве «мягких», высокоселективных переносчиков азотцентрированных групп, находят применение при получении лигандных систем, комплексы на основе которых могут использоваться в качестве катализаторов в энантиоселективном синтезе и как переключатели в молекулярной электронике, применяются для синтеза биологически активных соединений и т. д. В настоящее время производные циклополиенов, в которых осуществляются круговые миграции органических или металлоорганических групп, рассматриваются и как перспективные кандидаты на прототипы молекулярных моторов, где тип и скорость круговых перемещений можно регулировать выбором системы или мигранта. Поэтому расширение круга подобных соединений является весьма актуальной задачей. В обзоре обобщены и систематизированы данные по внутримолекулярным круговым перегруппировкам азотцентрированных групп в циклополиенах, существенная часть которых получена с участием академика В. И. Минкина и авторов настоящей статьи.

1. Таутомерные миграции азотцентрированных групп в циклопропеновой системе

Механизм ионизации-рекомбинации является наиболее общим для производных циклопропена **1**, ионизация которых облегчена формированием устойчивых ароматических катионов. Бреслоу и соавторы [1] были первыми, кто предложил этот механизм для объяснения быстрой рандомизации положения азидо группы ($M=N_3$) в 1,2,3-триметил- [2] и 1,2,3-три-трет-бутилциклопропенах [3]. Они показали, что скорость перегруппировок азидоциклопропенов не зависит от концентрации раствора, но на нее существенно влияет полярность растворителя. Так, энергетический барьер перегруппировки соединения **1** ($M=N_3$, $R=t\text{-Bu}$) в неполярном тетрахлорметане составляет 16,5 ккал/моль, тогда как в полярном дейтерометаноле он ниже на 4,5 ккал/моль [3]. Эти данные свидетельствуют в пользу ионного механизма (образование тесной ионной пары), который можно представить как неупорядоченную (рандомную) круговую перегруппировку мигрантов в молекулах **1** (схема 1).

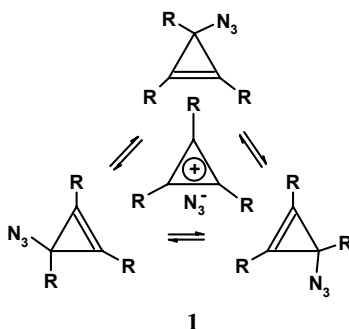


Схема 1

Зависимость спектра ЯМР ^1H тропилазида **2** ($M=N_3$, $R=H$) от температуры и растворителя также была объяснена промежуточным образованием ионной пары: ион тропилия – азид-ион.

Если мигрирующая группа представлена триадой атомов с терминальной π -связью, круговые перегруппировки могут протекать по механизму, включающему согласованные (концертные) 3,3-сигматропные

сдвиги этой группы по циклополиеновому. Этот механизм рассматривают как альтернативу пути ионизации-рекомбинации для круговых миграций азидо группы в циклопропеновом кольце. Доводом в пользу такого механизма является превращение ряда производных 3-азидоциклопропенов **3** ($M=N_3$) в *v*-триазины **4** в мягких условиях [2] (схема 2).

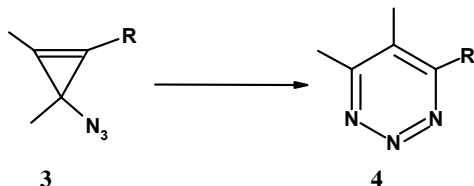
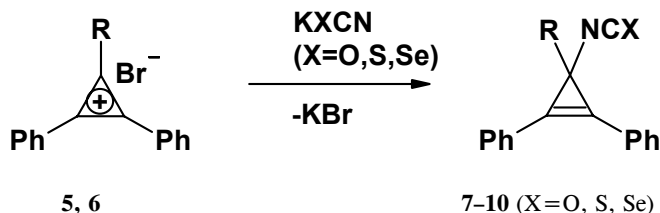


Схема 2

Другими примерами перегруппировок циклопропеновых соединений по механизму ионизации-рекомбинации являются быстрые, обратимые вырожденные и невырожденные внутримолекулярные миграции изоцианато-, изотиоцианато- и изоселеноцианато групп по трехчленному циклу в производных 1,2,3-трифенил- и 1-(4-метоксифенил)-2,3-дифенилциклопропена [4, 5, 6].

Реакцией бромидов триарилциклопропенилия **5**, **6** с KOCN, KSCN и KSeCN соответственно в ацетонитриле были получены 3-изо(тио,селено)цианато-1,2,3-триарилциклопропены **7–10** (схема 3).



5, R=Ph; **6**, R=4-MeOC₆H₄; **7**, X=O, R=Ph; **8**, X=S, R=Ph;
9, X=S, R=4-MeOC₆H₄; **10**, X=Se, R=Ph

Схема 3

Согласно данным ИК, ЯМР ¹³C спектроскопии и рентгеноструктурного анализа соединения **7–10** обладают ковалентной

изо(тио,селено)цианатной структурой как в твердом состоянии, так и в растворах. На рис. 1 приведена молекулярная структура соединения **8** по данным рентгеноструктурного анализа, которая подтверждает, что молекула находится в ковалентной изотиоцианатной форме.

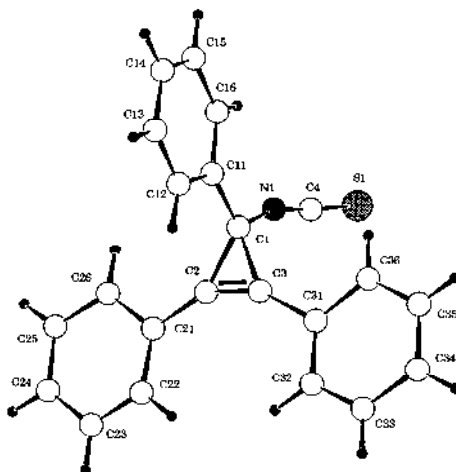


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **8**. Основные длины связей (Å) и валентные углы (град.): S1-C4 1,55(2), N1-C4 1,13(2), N1-C1 1,47(2), C1-C3 1,53(2), C1-C11 1,46(2), C2-C3 1,29(2), C2-C21 1,45(2), C3-C31 1,52(1); C1N1C4 161,2(1), N1C1C2 114,1(1), N1C1C3 116,1(1), C2C1C3 50,3(8), C1C2C3 66,3(1), C1C3C2 64,2(9), S1C4N1 176,1(1), N1C1C11 116,2(1)

ИК-спектры изотиоцианатов и их тио, селено аналогов **7–10** не содержат полос поглощения в области 1400–1430 см⁻¹, характерных для катионов циклопропенилия, а в них имеют место интенсивные полосы поглощения в области 1970–2550 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям -N=C=X (X=O, S, Se). Спектры ЯМР ¹³C соединений **7–10** при комнатной температуре в C₆D₆ или при +5°C в CDCl₃ проявляют сигналы *изо*(тио,селено)цианатных «четвертичных» углеродов при δ 124,18–134, 50 м.д., что типично для таких производных. Тогда как сигналы углеродов (тио, селено)цианатных групп в спектрах ЯМР ¹³C

находятся по литературным данным в интервале 110–114 м.д. Сигналы циклопропильных sp^3 -гибридизованных атомов углерода соединений **7–10** найдены при δ 45,60–47,75 м.д. Такой сдвиг сигналов в сильное поле обусловлен анизотропным влиянием групп $-N=C=X$ ($X=O, S, Se$).

Спектр ЯМР ^{13}C изотиоцианатного производного **8** при комнатной температуре и отнесение сигналов показаны на рис. 2. При повышении температуры раствора сигналы углеродов как трехчленного цикла, так и всех фенильных колец соединения **8** обратимо синхронно уширяются и коалесцируют при $+50 \div +80^\circ C$. Подобное спектральное поведение проявляют и соединения **7, 9, 10**.

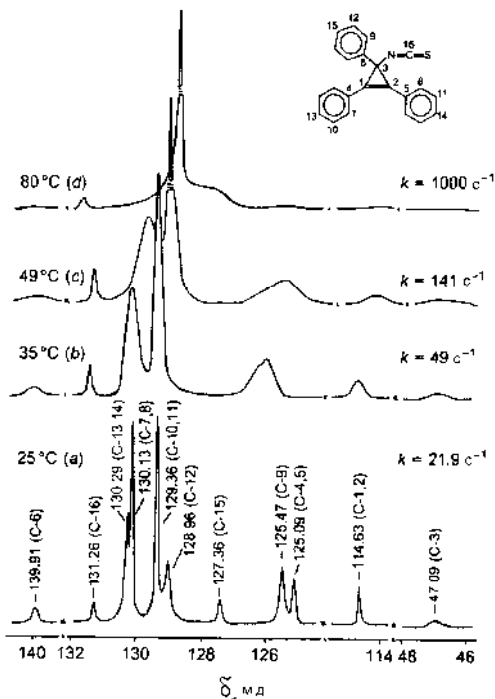


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C (75,47 МГц) 3-изотиоциано-1,2,3-трифенилциклопропена (**8**) в растворе C_6D_6 при $25^\circ C$ (a), $35^\circ C$ (b), $49^\circ C$ (c) и $80^\circ C$ (d). Отнесение сигналов сделано с использованием монорезонансных ЯМР ^{13}C спектров и метода АРТ. Сигналы растворителя удалены из спектра

Наблюдаемая динамическая картина спектров ЯМР объясняется быстрой и обратимой миграцией изо(тио,селено)цианатных групп по периметру циклопропенового кольца (схема 4), при этом вид динамических ЯМР ^1H и ^{13}C спектров не зависит от концентрации растворов (0,01–0,5 моль/л), что указывает на внутримолекулярный характер этой перегруппировки.

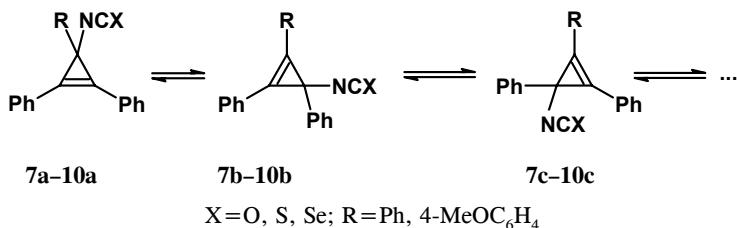


Схема 4

Путем анализа формы линий индикаторных сигналов в спектрах динамического ЯМР ^{13}C были вычислены кинетические и активационные параметры вырожденных и невырожденных перегруппировок $-\text{N}=\text{C}=\text{X}$ (X=O, S, Se) групп по периметру триарилциклопропенового кольца, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кинетические и активационные параметры миграций $-\text{N}=\text{C}=\text{X}$ (X=O, S, Se) групп в соединениях 7–10 [5].

Соединение	Растворитель	Вид процесса	$k_{25\text{C}}, \text{c}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger_{25\text{C}},$ ккал/ моль	$\Delta H^\ddagger,$ ккал/ моль	$\Delta S^\ddagger, \text{э.е.}$
7 (X=O, R=Ph)	C ₆ D ₅ CD ₃	7a \rightleftharpoons 7b \rightleftharpoons 7c	0,45	17,9	15,8 \pm 0,4	-6,9 \pm 0,6
7 (X=S, R=Ph)	C ₆ D ₆	8a \rightleftharpoons 8b \rightleftharpoons 8c	21,9	15,6	14,3 \pm 0,3	-4,4 \pm 0,4
7 (X=Se, R=Ph)	CDCl ₃	8a \rightleftharpoons 8b \rightleftharpoons 8c	139	14,5	10,7 \pm 0,3	- 12,8 \pm 0,4
9 (X=S, R=4-MeOC ₆ H ₄)	CDCl ₃	9b \rightleftharpoons 9c 9a \rightarrow 9b 9b \rightarrow 9a	100 70,9 83,2	14,7 14,9 14,8		
10 (X=Se, R=Ph)	CDCl ₃	10a \rightleftharpoons 10b \rightleftharpoons \rightleftharpoons 10c	890	13,4	12,5 \pm 0,4	-3,1 \pm 0,5

Механизм ионизации-рекомбинации миграций изоцианато-, изотиоцианато- и изоселеноцианато групп по трехчленному циклу в соответствующих производных триарилциклопропена подтверждается данными квантово-химических расчетов методами MNDO/PM3 и AM1 [5,7] с учетом сольватации по методу поляризационного континуума.

Специальный интерес представляют перегруппировки производных циклопропенов с мигрирующими группами типа $X = Y=Z$, содержащими π -связи (схема 5). Как показали полуэмпирические (MINDO/3, MNDO/PM3 и AM1) [8] и *ab initio* [7] расчеты ППЭ C_3H_3NO и C_3H_3PO , вследствие вторичных орбитальных взаимодействий между мигрантами такого типа и циклом ППЭ этих соединений включают несколько альтернативных маршрутов внутримолекулярных перегруппировок, но относительная энергия бициклической структуры **11** ($X=NO$, $R=H$), соответствующая переходному состоянию или интермедиату 1,3-сдвига нитрозо группы по кольцу циклопропена, очень высока: 35,3 ккал/моль (MP2(full)/6-31G**).

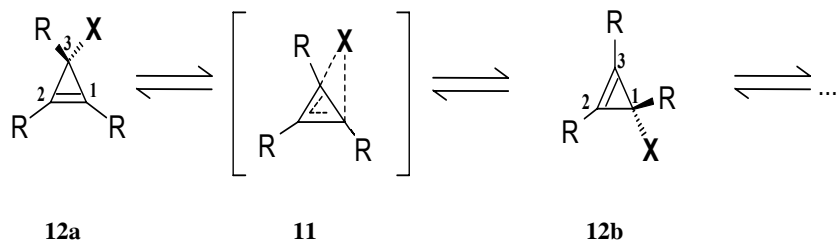


Схема 5

Однако при замене атома азота в мигрирующей группе фосфором локальный минимум структуры **11** ($X=PO$, $R=H$) на ППЭ C_3H_3PO по данным RHF/6-31G** расчетов только на 5,1 ккал/моль выше, чем минимум структуры **12** ($X=PO$, $R=H$). Интересным результатом расчетов [7,8] является обнаружение локальных минимумов, соответствующих достаточно стабильным пирамидальным оксидам азатетраэдра **13** и фосфатетраэдра **14**. Однако эти высоконапряженные структуры не вовлечены в перегруппировки между η^1 -изомерами **12a** \rightleftharpoons **12b**.

2. Сдвиги азотцентрированных мигрантов по периметру цикlopентадиенового кольца

2.1. Механизм ионизации-рекомбинации

Первым примером круговых перегруппировок N-центрированных мигрантов в пятичленном кольце являются перегруппировки арилазо-циклопентадиенов **15**, осуществляющиеся по механизму ионизации-рекомбинации [9, 10].

При взаимодействии солей арилдiazония с анионом, незамещенного цикlopентадиена ($R=H$) образуются только гидразоны **16** [11], а при использовании серебряной соли 1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена ($R=CO_2Me$) реакция идет по двум каналам: с отщеплением метоксикарбонильной группы и образованием гидразонов **17** и с элимированием азота и получением арилциклопентадиенов **18** (схема 6) [12].

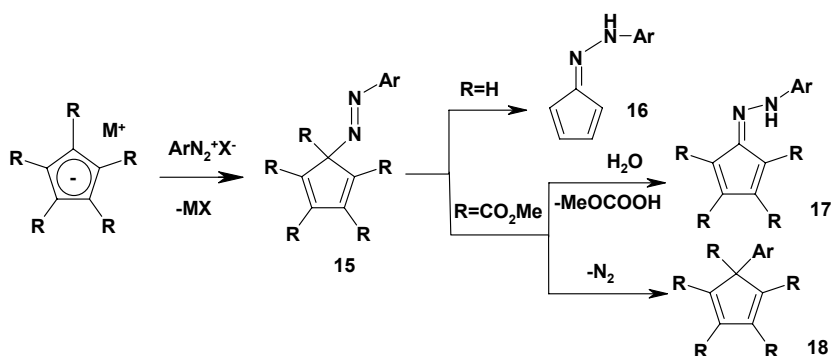


Схема 6

Такое направление реакции можно объяснить образованием в качестве интермедиата арилазопроизводного **15**, последующие превращения которого приводят как к соединениям **16** ($R=H$), так и **17**, **18** ($R=CO_2Me$). При взаимодействии водного раствора 1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенида калия со свежеприготовленными солями арилдiazония, содержащими по крайней мере одну NO_2 или

SO_2CF_3 группу в арильном ядре, удалось остановить реакцию при 0°C на стадии образования соединений **15a-l** (табл. 2) и препаративно выделить их [9,10].

В спектрах ЯМР соединений **15c-l** сигналы метоксикарбонильных групп при комнатной температуре (а в случае **15j,l** при $+60^\circ\text{C}$) проявляются в виде общего пятнадцатипротонного пика, который при понижении температуры обратимо уширяется и затем (обычно при -10°C – -30°C) расщепляется на три сигнала с соотношением интенсивностей 2:2:1 (рис. 3, а). При этом спектры ЯМР ^1H соединений **15c-l** проявляют полную обратимость в температурном интервале $-70 \div +70^\circ\text{C}$ и не обнаруживают концентрационной зависимости при варьировании концентрации от 0,3 до 0,05 моль/л.

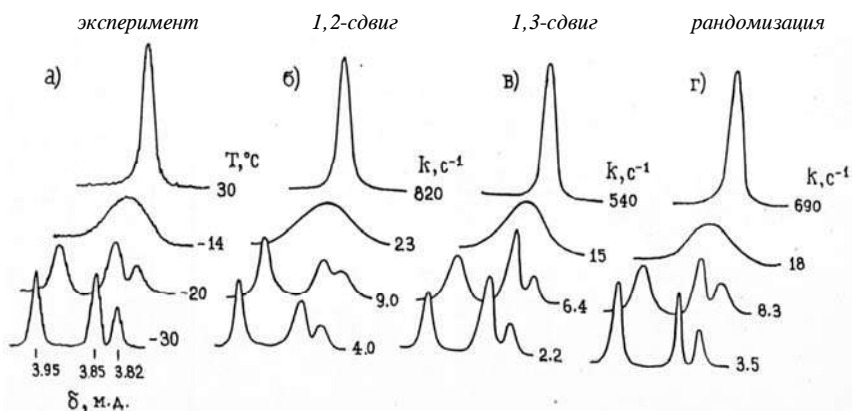


Рис. 3. Спектры динамического ЯМР ^1H 5-(2-иод-4-нитрофенилазо)-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонил-1,3-циклопентадиена (**15e**) в области сигналов протонов метоксикарбонильных групп: а – экспериментальные спектры в бензонитриле; б–г – теоретически рассчитанные для различных механизмов миграции арилазогруппы

Такое спектральное поведение может быть обусловлено только внутри-молекулярными, пятикратно вырожденными миграциями арилазо групп по кольцу цикlopentadiена, осуществляющимися в соединениях **15** по одному

из трех путей: механизму рандомизации с промежуточным образованием ионнопарной формы **19** (схема 7) или в результате 1,2- и 1,3-сдвигов.

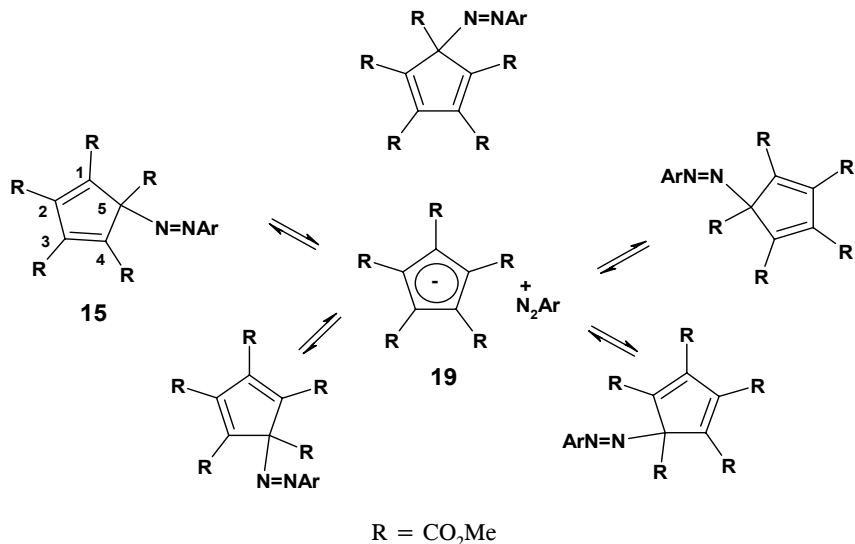


Схема 7

В условиях «медленного обмена», когда сигналы индикаторных метоксикарбонильных групп в соединениях **15c-l** проявляются отдельно (при $-10 \div -30$ °C) на основании анализа температурно зависимых форм линий индикаторных сигналов удалось сделать выбор в пользу механизма рандомизации [13, 14].

Влияние растворителя и замещения в арильном ядре на скорость миграций подтверждают протекание сдвигов арилазо групп в соединениях **15c-l** по механизму рандомизации через образование тесной ионной пары **19**. Скорость миграций арилазогрупп увеличивается в более полярных растворителях (табл. 2), стабилизирующих структуры **19**, а при накоплении электроноакцепторных заместителей в арильном фрагменте наблюдается обратный эффект в результате дестабилизации катионов в интермедиате. Так, при переходе от соединения **19d** с одной нитрогруппой в арильном ядре к циклопентадиену **15j** с тремя нитрозаместителями в ариле свободная энергия активации (ΔG^\ddagger_{25C}) миграции арилазогруппы

повышается на 2,6 ккал/моль, а скорость переноса уменьшается на два порядка. В соединениях **15a-c,d-h** при варьировании *орто*-заместителя в арильном ядре от OMe до NO₂ группы также наблюдается подобный эффект – электроноакцепторные заместители снижают, а электронодонорные повышают скорость миграций (см. табл. 2). Корреляционная зависимость констант скоростей от σ^+ -констант заместителей в реакционной серии **15a-c,d-h** соответствует уравнению $\lg k_x/k_o = -0,88 \sigma^+$ (PhCN, 25°C, k_o – константа скорости обмена арилазо группы в соединении **15c**).

Таблица 2

**Кинетика миграций арилазо групп
в 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенах 15
(R=COOMe) [9, 10]**

№	Ar	Растворитель	$k_{25}, \text{с}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, \text{ккал/моль}$	$\Delta S^\ddagger, \text{э.е.}$	$\Delta G^\ddagger_{25}, \text{ккал/моль}$
15a	2-MeO,4-O ₂ NC ₆ H ₃	C ₆ H ₅ CN	1700			12,9
15b	2-Me,4-O ₂ NC ₆ H ₃	C ₆ H ₅ CN	1300			13,2
15c	4-O ₂ NC ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CN	890	11,1±0,8	-7,7±1,2	13,4
		CHCl ₃	275	10,5±0,6	-12,0±1,1	14,1
15d	2-O ₂ NC ₆ H ₄	CH ₂ Cl ₂	630	13,3±0,7	-0,9±1,0	13,6
		CHCl ₃	275	9,1±1,0	-16,8±1,5	14,1
15e	2-I,4-O ₂ NC ₆ H ₃	C ₆ H ₅ CN	630	14,2±0,6	-1,3±1,1	13,6
		C ₆ H ₅ Cl	380	12,6±0,7	-4,4±1,2	13,9
15f	2-Cl,4-O ₂ NC ₆ H ₃	C ₆ H ₅ CN	540	11,3±0,5	-8,2±1,0	13,7
15g	2-Br,4-O ₂ NC ₆ H ₃	C ₆ H ₅ CN	460	11,7±0,6	-7,0±1,1	13,8
		C ₆ H ₅ Cl	220	9,5±0,8	-15,7±1,4	14,2
15h	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅ CN	100	9,9±0,5	-16,1±1,0	14,7
		C ₆ H ₅ Cl	35	14,3±0,5	-3,3±1,1	15,3

№	Ar	Растворитель	k_{25} , с ⁻¹	ΔH° , ккал/моль	ΔS° , э.е.	ΔG°_{25} , ккал/моль
15i	2,6-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅ CN	72	11,5±0,7	-11,4±1,3	14,9
		CH ₂ Cl ₂	15,6	14,3±0,7	-4,9±1,2	15,8
		C ₆ H ₅ Cl	10	14,3±0,4	-5,3±0,9	15,9
		(CD ₃) ₂ CO	7,8	11,5±0,6	-15,1±1,1	16,0
15j	2,4,6-(O ₂ N) ₃ C ₆ H ₂	C ₆ H ₅ CN	7,8	11,4±0,7	15,4±1,3	16,0
		C ₆ H ₅ Cl	5,6	10,0±0,9	-21,5±1,5	16,4
		C ₆ H ₆	4,8	9,5±0,8	-23,5±1,4	16,5
15k	2-CF ₃ SO ₂ C ₆ H ₄	(CD ₃) ₂ CO	380	11,4±0,6	-8,4±1,2	13,9
15l	2,4-(CF ₃ SO ₂) ₂ C ₆ H ₃	CCl ₄	10	15,0±0,9	-3,0±1,6	15,9

В растворах соединений **15a,b**, содержащих электронодонорные заместители в *орто* положении арильного кольца, с помощью ИК спектроскопии регистрируется ионная форма (**19a,b**) в равновесии с ковалентной азоформой (**15a,b**). Равновесие азопроизводное **15** \rightleftharpoons диазоструктура **19** было также зафиксировано методом динамического ЯМР ¹H при охлаждении ацетонового раствора соединения **15k** до -80 °C.

В твердом состоянии соединения **15a-g,k** существуют в виде устойчивых при комнатной температуре интенсивно окрашенных кристаллов (от красного до фиолетового цвета), имеющих строение солей арилдиазония. Это вытекает из их ИК спектров в твердом состоянии, в которых присутствует полоса поглощения в области 2320–2350 см⁻¹ (вазелиновое масло), характерная для валентных колебаний N≡N⁺ связи солей арилдиазония [15], а в области 1730–1750 см⁻¹ наблюдается совпадение с колебаниями тетрабутиламмониевой соли 1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонил-1,3-циклопентадиена, которая моделирует анионный фрагмент структуры **19**. Соединения **15h,i** при получении в водной среде образуются в виде синих кристаллов, которые затем спонтанно в течение

часа переходят в оранжевые кристаллы. Синяя форма, согласно данным ИК спектроскопии, представляет соль арилдiazония, а оранжевые кристаллы – ариазосоединение. Соединения **15a-g,k** с одной нитро группой (или одним CF_3SO_2 заместителем) в арильном кольце в кристаллическом состоянии существуют только в виде солей арилдiazония **15a-g,k**. Соединения **15g** и **15i** с двумя нитрозаместителями в ариле существуют в двух формах **15g,i** и **19g,i**, при этом форма **19i** малоустойчива, а 5-(2,4,6-тринитрофенилазо)- (**15j**) и 2,4-дитрифтометилсульфонилфенил- (**15l**) производные устойчивы лишь в форме азосоединений.

Для уточнения строения ариазопроизводных **15** был использован метод рентгеноструктурного анализа [16]. В качестве объектов исследования были выбраны два соединения: 5-(2,4-динитрофенилазо)-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонил-1,3-циклопентадиен (**15h**) и пентаметоксикарбонилциклопентадиенид 4-нитрофенилдiazония (**19c**), которые в кристаллическом состоянии существуют (по данным ИК спектроскопии) в азо- и диазоформах соответственно. Строение и длины связей этих молекул приведены на рис. 4.

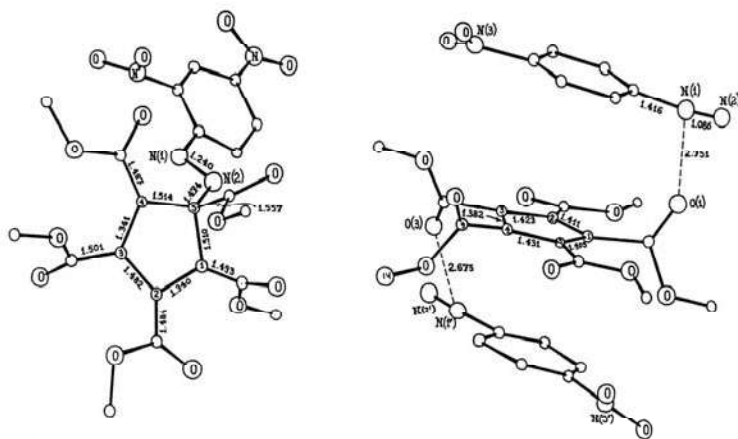


Рис. 4. Молекулярные структуры 5-(2,4-динитрофенилазо)-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонил-1,3-циклопентадиена (**15h**) и пентаметоксикарбонилциклопентадиенида 4-нитрофенилдiazония (**19c**) согласно данным рентгеноструктурного анализа [16]. Длины связи даны в Å

В арилазопроизводном **15h** из-за большого объема как метоксикарбонильного заместителя, так и арилазогруппы sp^3 -гибридизованный атом углерода циклопентадиенового кольца имеет сильно искаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами в пределах $102,1\text{--}120,0^\circ$. Длина связи $C^5\text{--}C^{10}$ $1,557(2)$ Å существенно больше нормального значения. Такое строение узла при атоме углерода в пятом положении Ср-кольца объясняет необычные химические свойства 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонил-1,3-циклопентадиенов. Так, при нагревании соединения **15h** до $100\text{--}110^\circ\text{C}$ в твердом состоянии или инертных растворителях происходит его бурное разложение по двум путям: а) отщепляется метоксикарбонильный заместитель и образуется 2,4-динитрофенилгидразон тетраметоксикарбонилциклопентадиенона; б) наблюдается элиминирование азота и 1,5-сигматропный сдвиг метоксикарбонильной группы с образованием 1-(2,4-динитрофенил)-1,3,4,5,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена.

Кристаллы соединения **19c** построены из ионных пар, лежащих в почти параллельных плоскостях: катиона $C_6H_4N_3O_2^+$ и аниона $C_{15}H_{15}O_{10}^-$, угол между плоскостями циклов которых составляет $6,2^\circ$ (см. рис. 4). В стопочной упаковке ионов в кристалле соединения **19c** возникают несколько укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов ($3,1$ Å) расстояния между атомами N^1 4-нитрофенилдиазониевых катионов и атомами O^1 и O^3 метоксикарбонильных групп аниона, сильно вывернутых из плоскости пятичленного кольца: $N^1\cdots O^1$ $2,751(3)$ Å и $N^1\cdots O^3$ $2,675(3)$ Å.

Для выяснения влияния замещения в циклопентадиеновом кольце на скорость миграций арилазо группы реакцией солей арилдиазония с метилтетраметоксикарбонилциклопентадиенидом натрия были получены 2-нитро-(**20a**)- и 2,4-динитро-(**20b**)- фенилазо-5-метил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиены [17]. В результате реакции образуется равновесная смесь изомеров **20–22** (схема 8), состав которой определен по данным спектров ЯМР их растворов (табл. 3).

Спектры ЯМР 1H соединений **20–22** в интервале $-30 \div +80^\circ\text{C}$ проявляют обратимую температурную зависимость, которая указывает на миграцию арилазо групп в системе метилтетраметоксикарбонилциклопентадиена по механизму рандомизации. На рис. 5 показана картина температурной зависимости спектров ЯМР 1H сигналов протонов ме-

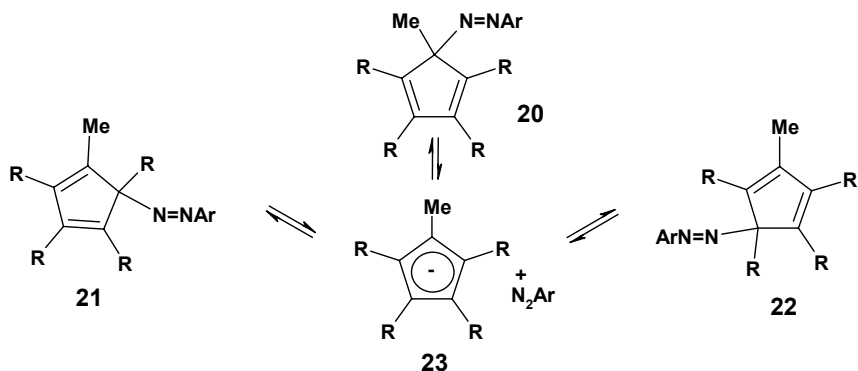


Схема 8

тильной группы при цикlopentadiеновом кольце соединений **20–22**, ответственной за миграции арилазогруппы (схема 8).

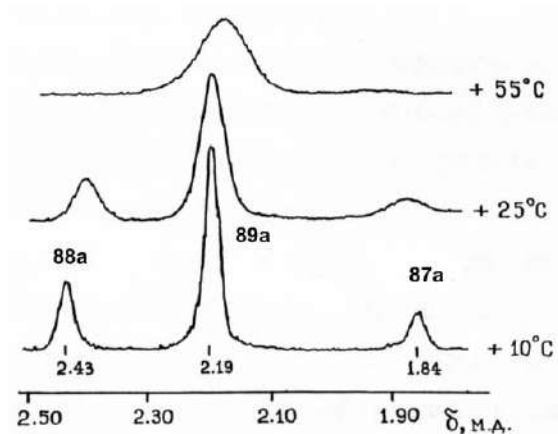


Рис. 5. Температурная зависимость спектров ЯМР ^1H соединений **20a–22a** в хлорбензоле в области поглощения сигналов протонов метильной группы при цикlopentadiеновом кольце

Из анализа формы линий индикаторных сигналов в спектрах динамического ЯМР ^1H этих соединений были вычислены кинетические и активационные параметры миграций арилазо групп, которые приведены в табл. 3.

Таблица 3

Кинетические и активационные параметры миграций арилазо групп в цикlopentадиенах 20a,b–22a,b. Растворитель – хлорбензол [17]

Соединение	Соотношение изомеров в % (10°C)	$k_{25^\circ\text{C}}, \text{c}^{-1}$	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э.е.	$\Delta G^\ddagger_{25^\circ\text{C}}$, ккал/моль
20a	10	16	$10,7 \pm 0,8$	$-17,1 \pm 0,8$	15,8
21a	25	4,1	$11,3 \pm 0,7$	$-17,8 \pm 1,1$	16,3
22a	65	0,63	$14,6 \pm 0,6$	$-10,4 \pm 1,0$	17,7
20a^a	5	50	$9,5 \pm 0,4$	$-18,7 \pm 0,7$	15,1
21a^a	25	5,6	$12,5 \pm 0,6$	$-13,0 \pm 0,9$	16,4
22a^a	70	1,45	$10,8 \pm 0,5$	$-21,5 \pm 0,8$	17,2
20b	10	3,4	$12,0 \pm 0,8$	$-15,8 \pm 1,2$	16,7
21b	25	0,54	$12,9 \pm 0,9$	$-16,5 \pm 1,3$	17,8
22b	65	0,059	$17,2 \pm 0,7$	$-6,2 \pm 1,1$	19,0
20b^a	5	5,6	$13,3 \pm 0,7$	$-10,4 \pm 1,1$	16,4
21b^a	20	0,74	$13,3 \pm 0,6$	$-14,3 \pm 0,9$	17,6
22b^a	75	0,078	$15,3 \pm 0,5$	$-12,0 \pm 0,8$	18,9

^a Растворитель – хлороформ.

Свободная энергия активации сдвига арилазо групп для соединений **20** на 1–2 ккал/моль ниже, чем в изомерах **21** и **22** ($\Delta G^\ddagger_{25^\circ\text{C}}$ 16,3–19,0 ккал/моль), что, вероятно, обусловлено большей устойчивостью последних, поскольку в них метильный заместитель участвует в гиперконъюгации с π -системой цикlopentадиенового кольца. Однако величина $\Delta G^\ddagger_{25^\circ\text{C}}$ даже в изомере **20** на 1 ккал/моль выше, чем в соответствующих 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенах [9, 10]. Это объясняется меньшей устойчивостью метилтетраметоксикарбонилциклопентадиенильного аниона в интермедиате **23** по сравнению с пентаметоксикарбонилциклопентадиенильным анионом.

С целью изучения возможности перегруппировок арилазо групп в системе пентаметилциклопентадиена был осуществлен синтез соответствующих производных. Обнаружено, что при взаимодействии 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиена с солями арилдиазония наряду с 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенами **24a–c** образуются и 1-арилазометил-2,3,4,5-тетраметилциклопентадиены **25a,b** (схема 9) [18]. Изомеры были разделены препаративно.

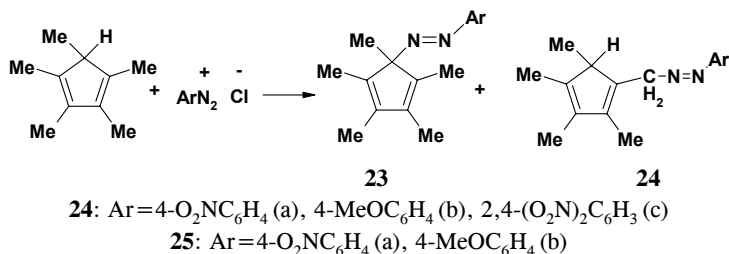


Схема 9

Спектры ЯМР ¹H соединений **24a–c** не проявляют температурной зависимости, что указывает на отсутствие миграций арилазо групп по периметру кольца пентаметилциклопентадиена, фиксируемых в шкале времени ЯМР ¹H, в отличие от процессов в соединениях **15**. Этот факт можно объяснить меньшей устойчивостью пентаметилциклопентадиенильного аниона по сравнению с пентаметоксикарбонилциклопентадиенильным, образование которых должно происходить в интермедиатах перегруппировок.

2.2. Миграции нитро группы в системе метилтетраметоксикарбонилциклопентадиена

Механизм 1,2-сдвига (1,5-сигматропного сдвига) по периметру циклопентадиенильного кольца реализуется в случае медленных невырожденных круговых перегруппировок 5-нитро-5-алкил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиенов **26**. [19, 20]. Соединения **25** были получены при нитровании соответствующих циклопентадиенов (уксусный ангидрид, –50 ÷ –60 °C) вместе с их изомерами **27** приблизительно

в соотношении 1:1 (схема 10) и разделены путем низкотемпературной кристаллизации.

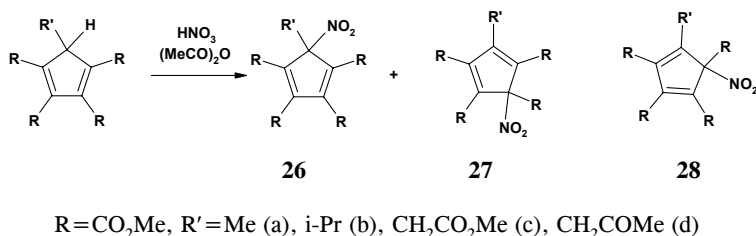


Схема 10

Строение соединений **26a** и **27a** было доказано методом рентгеноструктурного анализа (рис. 6, 7) [20]. Длины C–N (1,538(4) и 1,524(2) Å) связей в нитроциклопентадиенах **26a** и **27a** несколько больше стандартных значений для ординарной связи $\text{Csp}^3\text{--NO}_2$ 1,50 Å [21], что должно способствовать сдвигу нитрогруппы в циклопентадиеновом кольце. В изомере **26a** также удлинена связь $\text{C}^5\text{--C}^9$ (1,539(2) Å), что связано со стерической перегруженностью узла, несущего объемные метоксикарбонильную и нитро группы.

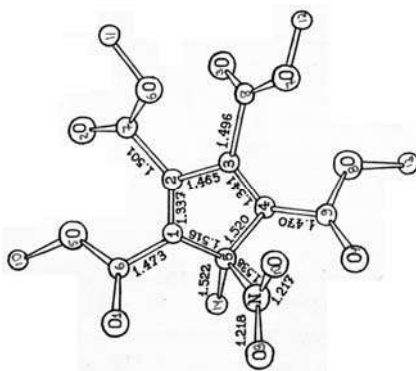


Рис. 6. Строение молекулы 5-нитро-5-метил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонил-1,3-циклопентадиена (**26a**)

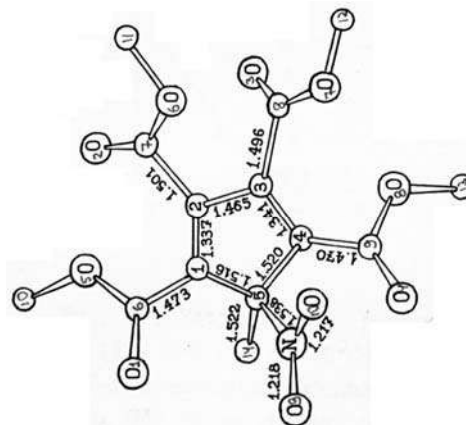


Рис. 7. Строение молекулы 5-нитро-2-метил-1,3,4,5-тетраметоксикарбонил-1,3-циклопентадиена (**27a**)

В спектре ЯМР ^1H соединения **26a** ($\text{R}=\text{Me}$) при комнатной температуре в хлорбензоле присутствуют два сигнала протонов метоксикарбонильных групп и сигнал протонов Me группы при Cp кольцо с соотношением интенсивностей 2:2:1 (рис. 8, *a*). Спектр изомера **27a** в хлорбензоле при комнатной температуре состоит из четырех сигналов протонов CO_2Me групп и сигнала протонов метильной группы при циклопентадиеновом кольце с равным соотношением интенсивностей (рис. 8, *в*). При выдерживании раствора соединения **27a** в хлорбензоле при $+80^\circ\text{C}$ в его спектре ЯМР ^1H наблюдается постепенное появление группы сигналов, отвечающих изомеру **26a** и через 20 минут достигается равновесие **27a**:**26a**=0,15:0,85 (рис. 8, *б*). Таким же образом выдерживание раствора циклопентадиена **26a** в хлорбензоле при 80°C в течение 7 минут ведет по данным спектров ЯМР ^1H к такой же равновесной смеси изомеров **26a** и **27a** (рис. 8, *б*).

Динамика спектров ЯМР ^1H изомеров **26a** и **27a** не зависит от концентрации их растворов (концентрация варьировалась от 0,3 до 0,03 моль/л). Как следует из изучения кинетики, реакция **26a** \rightleftharpoons **27a** (схема 11) имеет первый порядок (рис. 9) и, следовательно, внутримолекулярный характер.

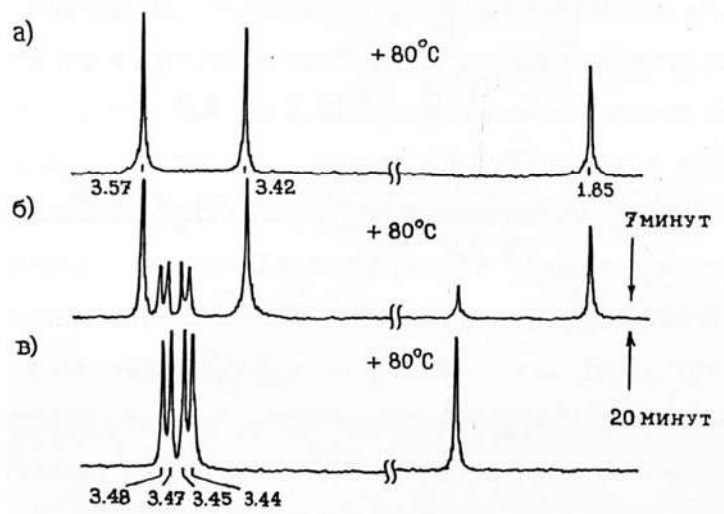


Рис. 8. Спектры ЯМР ^1H в хлорбензоле: а – 5-нитро-5-метил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонил-1,3-циклопентадиена (**26a**); б – равновесной смеси изомеров **26a:27a**=0,85:0,15; в – 5-нитро-2-метил-1,3,4,5-тетраметоксикарбонил-1,3-циклопентадиена (**27a**)

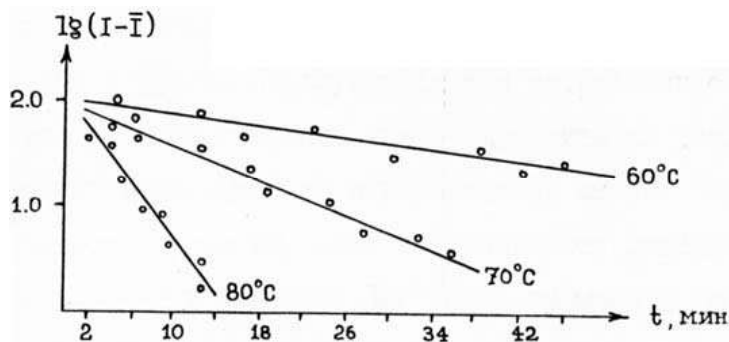


Рис. 9. Зависимость разности текущей (I) и равновесной интенсивности ($I = 15\%$ при $60-80^\circ\text{C}$) сигналов 5-нитро-2-метил-1,3,4,5-тетраметоксикарбонил-1,3-циклопентадиена (**27a**) в спектрах ЯМР ^1H от времени при различных температурах (при $t=0$, $I=100\%$). Растворитель – хлорбензол

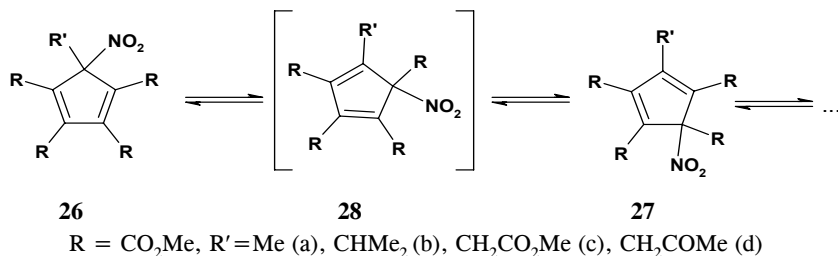


Схема 11

По кинетике установления равновесия этих двух изомеров были определены энергетические барьеры 1,2-сдвигов нитро группы. Активационные параметры этого процесса приведены в табл. 4.

Таблица 4

Кинетические и активационные параметры перегруппировок
 $26a-d \rightleftharpoons 27a-d$ [20]

26:27 в реак- ционной смеси (рав- новесное)	Тип дина- мики	k_{25C}, c^{-1}	ΔH^\ddagger , ккал/ моль	ΔS^\ddagger , э.е.	ΔG^\ddagger_{25C} , ккал/ моль
0,55:0,45	26a→27a	0,18	$27,7 \pm 0,5$	$+3,9 \pm 0,7$	26,5
(0,85:0,15)	27a→26a	1,4	$28,9 \pm 0,3$	$+11,7 \pm 0,5$	25,4
0,60:0,40	26b→27b	5,4	$17,7 \pm 0,4$	$-23,1 \pm 0,6$	24,4
(0,72:0,28)	27b→26b	14,8	$17,8 \pm 0,5$	$-20,8 \pm 0,7$	24,0
0,46:0,54	26c→27c	0,38	$24,6 \pm 0,5$	$-4,8 \pm 0,7$	26,0
(0,60:0,40)	27c→26c	0,57	$24,4 \pm 0,6$	$-4,3 \pm 0,8$	25,7
0,50:0,50	26d→27d	15,5	$21,8 \pm 0,4$	$-7,2 \pm 0,6$	23,9
(0,35:0,65)	27d→26d	8,2	$21,7 \pm 0,5$	$-8,5 \pm 0,7$	24,2

Из данных, представленных в табл. 4, следует, что при увеличении объема алкильного заместителя равновесие смещается в сторону изомера 27. Это связано со стерической перегруженностью Csp^3 -узла в положении

5 в изомере **27b**, что приводит к понижению его равновесной концентрации. Электроноакцепторные заместители в алкильной группе влияют аналогичным образом, что, очевидно, обусловлено понижением нуклеофильности углерода цикlopentadiенового кольца, связанного с алкильным заместителем, в результате чего связь C^5-NO_2 ослабевает. Это проявляется в некотором возрастании скорости перегруппировки **26**→**27**. Что касается механизма указанной изомеризации, то наиболее вероятным представляется путь двух последовательных 1,5-сигматропных сдвигов нитро группы через образование промежуточного неустойчивого изомера 5-нитро-1-алкил-2,3,4,5-тетраметоксикарбонилциклопентадиена (**28**).

Позднее подобный механизм 1,2-сдвига нитро группы в 5-нитро-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиене (**30**) был установлен методом ДЯМР 1H с помощью «метки насыщения» [22]. Путем последовательного сопоставления КССВ $^{13}C-^{13}C$ атомов углерода с последующим отнесением сигналов в спектре ЯМР 1H методом селективного двойного резонанса $^{13}C-^1H$ удалось в соединении **30** отнести сигналы индикаторных метильных групп, находящихся в положениях 1,4 и 2,3 цикlopentadiенового кольца. При наложении дополнительного радиочастотного поля в области поглощения группы 5-Me авторы наблюдали [22] (DMCO- d_6 , 150 °C) большее падение интенсивности сигнала 1,4-Me групп по сравнению с сигналом, отвечающим метильным группам в положениях 2,3, что однозначно свидетельствует в пользу 1,2-смещения нитро группы по кольцу цикlopentadiена и отвергает альтернативные механизмы рандомизации и 1,3-сдвига. Свободная энергия активации этого процесса (ΔG_{172C}^\ddagger , DMCO- d_6) составляет 25,1 ккал/моль.

Попытки получить производные нитрозоциклопентадиена были пока безуспешными. Теоретическое моделирование перегруппировки этого соединения было предпринято с использованием полуэмпирических MINDO/3 расчетов [23]. Интересным результатом этих расчетов является выявление двух энергетически почти эквивалентных структур переходных состояний, соответствующих 1,2- и 1,3-сдвигам нитрозогруппы. Сравнительно высокая устойчивость последней объясняется ее соответствием правилам электронного счета стабилизации пирамидальных структур этого типа [24, 25].

2.3. 3,3-Сигматропные сдвиги амидинильных групп в кольце цикlopentadiена

Быстрые вырожденные перегруппировки, обусловленные последовательными 3,3-сигматропными сдвигами амидинильных групп, претерпевают N-(1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенил)-N,N'-диариламидины **31** (схема 12), полученные реакцией N,N'-диариламидинов с нитроциклопентадиеном **29** [26–28].

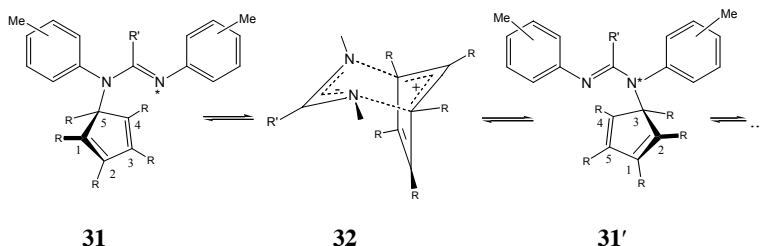


Схема 12

Протекание перегруппировки через последовательные 3,3-, а не 1,2-сдвиги амидинильных групп подтверждается одновременным усреднением сигналов метильных групп в арильных и метоксильных фрагментах в спектрах ЯМР ^1H амидинилциклопентадиенов **31** при повышении температуры их растворов в гексахлорбутадиене. Кинетические параметры (табл. 5) перегруппировки, рассчитанные на основе анализа полной формы линии обеих групп индикаторных сигналов, совпадают.

Таблица 5

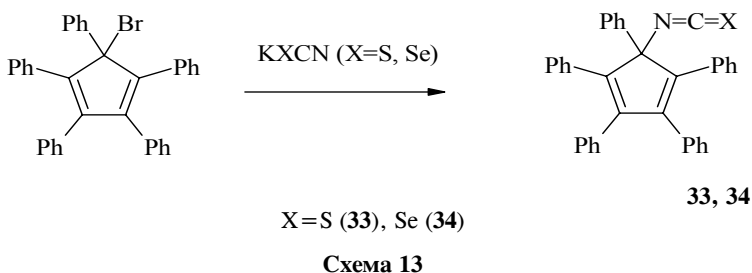
Кинетические и активационные параметры для круговых перегруппировок амидинилциклопентадиенов **31**
(растворитель – гексахлорбутадиен) [27]

Соединение 31 , R=CO ₂ Me	$k_{90^\circ\text{C}}$, с ⁻¹	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э.е.	$\Delta G^\ddagger_{90^\circ\text{C}}$, ккал/моль
<i>n</i> -Me, R'=Ph	0,17	$22,5 \pm 0,4$	$-1,5 \pm 0,5$	22,7
<i>n</i> -Me, R=1-Нафтил	3,9	$15,1 \pm 0,3$	$-14,7 \pm 0,3$	20,4
<i>m</i> -Me, R=1-Нафтил	2,0	$15,7 \pm 0,4$	$-14,3 \pm 0,9$	20,9

Квантово-химические расчеты [29] представляют дополнительные доказательства в пользу механизма 3,3-сигматропных сдвигов (гетерокоуповская перегруппировка) для флуктуирующего поведения амидинилциклопентадиенов **31**.

2.4. Гетеро-перегруппировки Коупа в пентафенилциклопентадиенилизотио- и изоселеноцианатах

В литературе описаны гетеро-перегруппировки Коупа в пентафенилциклопентаденилизотио- и изоселеноцианатах [30,31]. При обработке 5-бром-1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиена роданидом или селеноцианатом калия в растворе ацетонитрила образуются 5-(1,2,3,4,5-пентафенилциклопентаденил)изотиоцианат (**33**) или изоселеноцианат (**34**), являющиеся стабильными кристаллическими соединениями (схема 13). При этом изомерные 5-(1,2,3,4,5-пентафенилциклопентаденил)тиоцианат (**35**) и селеноцианат (**36**) выделены не были.



В ИК спектрах изотиоцианата **33**, как в кристаллическом состоянии, так и в растворах присутствует широкая интенсивная полоса в характеристической для валентных колебаний $\text{-N}=\text{C}=\text{S}$ группы области 2080 см^{-1} . В спектре ЯМР ^{13}C пентафенилциклопентадиенилизотиоцианата (**33**) в CDCl_3 сигнал углерода -NCS группы проявляется в характерной для него области при $\delta\ 134,52$, в то время как в районе поглощения тиоцианатного заместителя -SCN (110–114 м. д.) углеродные сигналы отсутствуют.

Масс-спектр соединения **33** дает дополнительное свидетельство в пользу изотиоцианатной структуры. Малоинтенсивные пики в масс-

спектрах m/z 471(0,7%) $[C_5Ph_5NCS-S]^+$, 459 (0,5%) $[C_5Ph_5NCS-CS]^+$ могут образовываться только из изотиоцианатной структуры **33**, тогда как фрагментация, которая бы соответствовала тиоцианатной структуре **35**, не наблюдается.

ИК спектр 5-(1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиенил)изоселеноцианата (**34**) в кристаллическом состоянии содержит также широкую интенсивную полосу при 1950 см^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям $-N=C=Se$ группы. Однако в растворах (CCl_4 , $CHCl_3$) проявляется дополнительное более слабое поглощение при 2150 см^{-1} , которое относится к $-Se-C\equiv N$ группе. Этот факт указывает на существование в растворе равновесия **34** \rightleftharpoons **36** (схема 14).

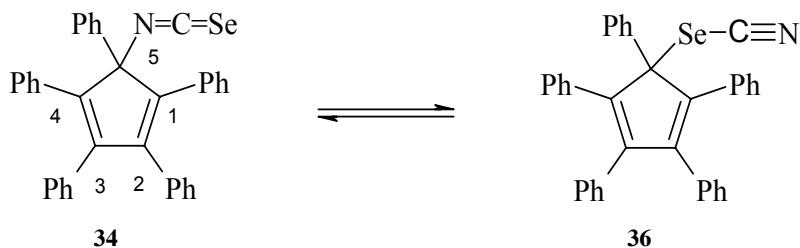


Схема 14

Это также подтверждается спектром ЯМР ^{13}C соединения **34** (рис. 10), в котором обнаруживается присутствие сигналов, принадлежащих как изоселеноцианатной, так и селеноцианатной изомерным структурам в равновесном соотношении 3:2 ($CDCl_3$) и 2:3 ($C_6D_5CD_3$). Сигналы sp^3 -гибридизованных C^5 -углеродных атомов находятся при δ 81,45 (**34**, $CDCl_3$), 82,09 (**34**, $C_6D_5CD_3$) и 75,65 (**36**, $CDCl_3$), 75,03 (**36**, $C_6D_5CD_3$). Слабополюсный сдвиг C^5 -сигнала в изоселеноцианате **34** обусловлен анизотропным эффектом изоселеноцианатной группы.

Масс-спектр этого соединения свидетельствует о существовании равновесия **34** \rightleftharpoons **36** также и в газовой фазе. Так, помимо фрагментации изоселеноцианата **34** m/z 471 (12,1%) $[C_5Ph_5NCSe-Se]^+$, 459 (10%) $[C_5Ph_5NCSe-CS]^+$, наблюдаются пики 524 (1,5 %) $[C_5Ph_5SeCN-CN]^+$, 523 (0,8 %) $[C_5Ph_5SeCN-HCN]^+$, происходящие при фрагментации селеноцианатного изомера **36**.

Схема 16

Рис. 10. Спектр ЯМР ^{13}C (75,47 МГц) (а-в) и (20,11 МГц) (г) равновесной смеси соединений **34** и **36** в толуоле- d_8 при а – $+25^\circ\text{C}$; б – $+70^\circ\text{C}$; в – $+108^\circ\text{C}$; г – $+135^\circ\text{C}$ (под давлением). Сигналы растворителя исключены из спектров

В то время как изотиоцианатное производное пентафенилциклопентадиена **33** не проявляет флуктуирующего поведения в растворах при повышении температуры до 100 °С (так же, как и 5-изотиоцианато-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиен [32]), равновесная смесь его селеноаналогов **34** \rightleftharpoons **36** обнаруживает не зависящую от концентрации растворов температурную зависимость спектров ЯМР ^1H и ^{13}C в температурном интервале +24 ÷ +135 °С. Как видно из рис. 10, сигналы атомов углерода фрагмента C_5Ph_5 в спектрах ЯМР ^{13}C соединения **34** при +40 ÷ +60 °С уширяются и при +60 ÷ +135 °С коалесцируют, при этом ширина на полувысоте углеродного сигнала NCSe остается постоянной вплоть до +80 °С и уширяется только при повышении температуры до +135 °С. Такое спектральное поведение соединений **34** и **36**, характерное для спектров ЯМР ^1H и ^{13}C флуктуирующих циклопентадиенов, в которых имеют место миграции заместителей по периметру кольца циклопентадиена, связано с двумя динамическими процессами.

С одной стороны, – с низкоэнергетическими 1,5-сигматропными сдвигами –SeCN групп по периметру кольца циклопентадиена (схема 15).

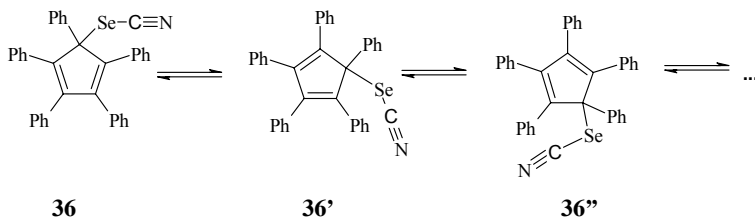


Схема 15

Активационные параметры процесса **36** \rightleftharpoons **36'** \rightleftharpoons **36''**, вычисленные из анализа формы линий индикаторных сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C , составляют $\Delta G_{25\text{C}}^\ddagger$ 16,7 ккал/моль, ΔH^\ddagger $14,2 \pm 0,3$ ккал/моль, ΔS^\ddagger $-9,5 \pm 0,4$ э. е., $k_{25\text{C}}$ $3,4 \text{ c}^{-1}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) и близки к соответствующим параметрам вырожденных миграций селеноцентрированных заместителей в системе циклопентадиена [33, 34].

С другой стороны, такое спектральное поведение обусловлено более высокоэнергетическими ($\Delta G_{135\text{C}}^\ddagger \sim 22$ ккал/моль, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) невырожденными гетеро-перегруппировками Коупа **34** \rightleftharpoons **36** \rightleftharpoons **34'** (схема 16).

Таким образом, гетеро-перегруппировка Коупа изоселеноцианато группы в системе пентафенилциклопентадиена является низкоэнергетической и обратимой ввиду близкой термодинамической устойчивости обеих форм. Логично предположить, что в реакции бромпентафенилциклопентадиена с роданидом калия мог образоваться не только изотиоцианат **33**, но и тиоцианат **35**, который в процессе выделения продуктов быстро изомеризовался в изотиоцианат (аллилтиоцианаты термически легко изомеризуются в аллилтиоцианаты по механизму гетеро-перегруппировки Коупа – α, α -диметилаллилтиоцианат при $+60^\circ\text{C}$ перегруппивается через шестичленное переходное состояние в γ, γ -диметилаллилтиоцианат [35]).

Данные факты объяснены квантово-химическими расчетами модельные циклопентадиенилизоцианаты $\text{H}_5\text{C}_5\text{NCO}$ и изотиоцианаты $\text{H}_5\text{C}_5\text{NCS}$ устойчивей изомерных цианатов $\text{H}_5\text{C}_5\text{OCN}$ и $\text{H}_5\text{C}_5\text{SCN}$ на ~ 29 и 9 ккал/моль соответственно. В отличие от них изоселеноцианаты $\text{H}_5\text{C}_5\text{NCSe}$ и изотеллуруцианаты $\text{H}_5\text{C}_5\text{NCTe}$ близки по энергии изомерным цианатам $\text{H}_5\text{C}_5\text{SeCN}$ и $\text{H}_5\text{C}_5\text{TeCN}$ вследствие наличия в последних вторичных орбитальных взаимодействий между p_z -орбиталью атома халькогена и π -системой кольца циклопентадиена. Рассчитанный барьер 3,3-сдвига группы NCSe в пентафенилциклопентадиене $\text{Ph}_5\text{C}_5\text{NCSe}$ ($\Delta G_{298\text{K}}^\ddagger 17,9$ ккал/моль) на $7,6$ ккал/моль ниже, чем в незамещенном аналоге $\text{H}_5\text{C}_5\text{NCSe}$, что связано с лучшей делокализацией заряда в переходном состоянии (ПС), несущем пять фенильных заместителей (схема 17).

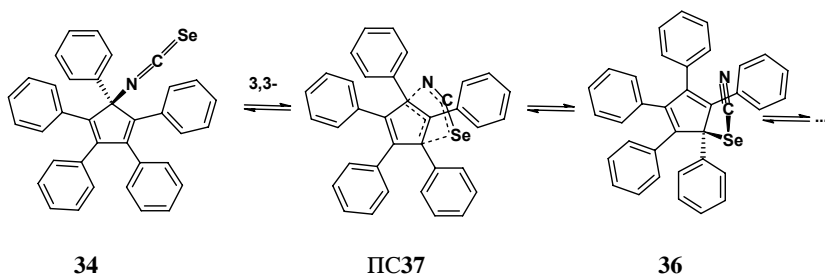


Схема 17

В изомерных халькогенпроизводных $\text{H}_5\text{C}_5\text{NCX}$ и $\text{H}_5\text{C}_5\text{XCN}$ локализованы структуры ПС для 1,2- и 1,3-сдвигов азот- и халькогенцен-

трированных групп. Вычисленные барьеры 1,2-смещений групп XCN ($X=O, S, Se, Te$; 31,7–15,2 ккал/моль) указывают на преобладающий характер данного механизма, они уменьшаются при переходе от кислород- к теллурцентрированному мигранту, что хорошо согласуется с экспериментальными данными для пентазамещенных циклопентадиенов R_5C_5XR' .

3. Круговые перегруппировки азотцентрированных заместителей в семичленном кольце

3.1. Перегруппировки по механизму ионизации-рекомбинации

Гетеролиз связи C-M в 7-замещенном циклогептатриене **38** приводит к образованию ароматического катиона иона тропилия, что способствует пути ионизации-рекомбинации для перегруппировок соединений с мигрантами M, обладающими достаточно высоким сродством к электрону, т. е. образующими стабильные анионы. Поэтому неудивительно, что круговые перегруппировки изоцианатов, изотиоцианатов, изоселеноцианатов [36,37] и нитроциклогептатриенов [38] **38** происходят как рэндомные перегруппировки, которые включают предварительную ионизацию связей C-N (схема 18).

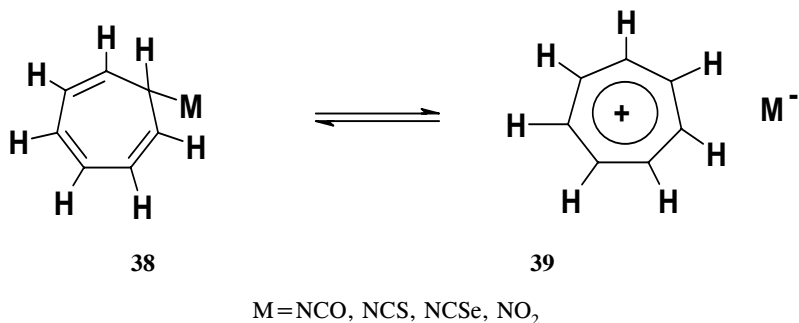
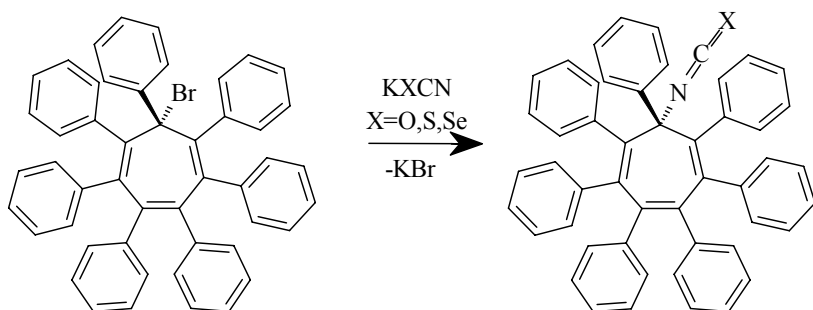


Схема 18

Для изучения влияния размера сопряженного карбоцикла и заместителей в нем на миграционную способность групп $-NCX$ ($X=O, S, Se$) были синтезированы изоцианато, изотиоцианато и изоселеноцианато производные гептафенилциклогептатриена и изучена их структура и флукутирующее поведение при помощи метода динамического ЯМР 1H и ^{13}C , а также рентгеноструктурного анализа [37].

7-(1,2,3,4,5,6,7-Гептафенилциклогептатриенил)изоцианат, изотиоцианат и изоселеноцианат **40–42** были получены обработкой 7-бром-1,2,3,4,5,6,7-гептафенилциклогептатриена эквимольными количествами соответственно цианата, тиоцианата и селеноцианата калия в растворе ацетонитрила (схема 19). Изомерные цианат, тиоцианат и селеноцианат при этом не были выделены.



40–42

$X=O$ (**40**), S (**41**), Se (**42**)

Схема 19

Структура изотиоцианата **41** была определена при помощи рентгеноструктурного анализа (рис. 11). Молекула **41**, подобно 1,2,3,4,5,6,7-гептафенилциклогептатриену [39], обладает конформацией лодки циклогептатриенового кольца. Изотиоцианато группа занимает *псевдо*-экваториальное положение, тогда как фенильное кольцо располагается в стерически более благоприятной *псевдо*-аксиальной позиции. Все фенильные кольца развернуты относительно центрального циклогеп-

татриенового кольца (соответствующие двугранные углы лежат в пределах 41,26–87,08°) [37].

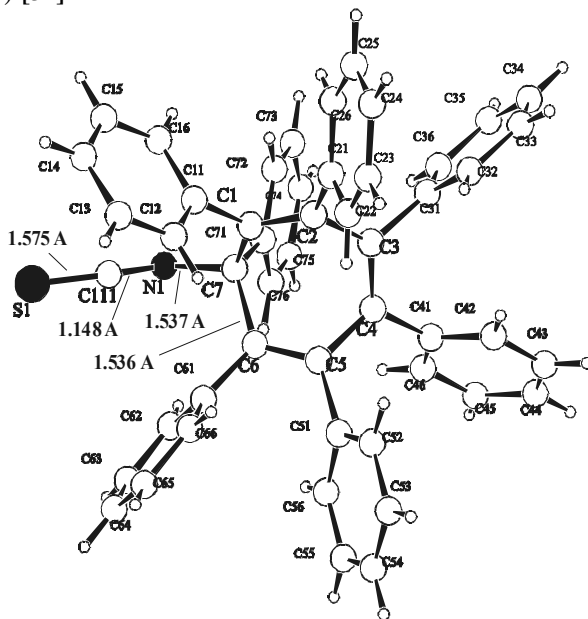


Рис. 11. Молекулярная структура соединения **41**. Основные длины связей (Å): Ni1-C7 1,457(3), Ni1-C111 1,148(3), S1-C111 1,575(3), C1-C7 1,537(3), C6-C7 1,536(2), C7-C71 1,539(2), C1-C11 1,487(3), C2-C21 1,499(3). Основные валентные углы (град.): C111Ni1C7 165,1(2), Ni1C111S1 177,1(2), Ni1C7C6 108,84(6), Ni1C7C1 108,42(7), Ni1C7C71 104,06(5), C1C7C6 104,53(5)

Структура соединений **40–42** была подтверждена исследованиями ИК, ЯМР и масс-спектрологии. В ИК-спектрах соединений **40–42** наблюдались широкие полосы поглощения при 2255, 2125 и 2050 см^{-1} , характерные для области валентных колебаний --N=C=O , --N=C=S , --N=C=Se групп соответственно. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **40–42** в дейтеробензоле углеродные сигналы --N=C=O , --N=C=S и --N=C=Se групп проявляются в их характеристических областях при δ 124,75, 138,30 и 133,00 м.д. соответственно.

Сигналов атомов углерода групп $-XCN$ ($X=O, S, Se$), отвечающих изомерам C_7Ph_7-XCN соединений **40–42**, не было найдено в их характеристических областях [40] при δ 110–113 м.д.

При $+140 \div +180$ °C для **41** (см. рис. 12) и при $+120 \div +160$ °C для **42**, в их спектрах ЯМР 1H синхронное обратимое уширение и коалесценция сигналов протонов всех фенильных колец имеет место, указывая на рэндомный механизм диссоциации-рекомбинации для замещений изотиоцианато и изоселеноцианато групп по периметру семичленного кольца (**41,42** \rightleftharpoons **41',42'** \rightleftharpoons ...; схема 20). При варьировании концентрации растворов (с 0,003–0,3 моль/л) в спектрах динамического ЯМР соединений **41, 42** не наблюдалось изменений, что доказывает внутримолекулярный механизм миграций через образование тесной ионной пары **43**.

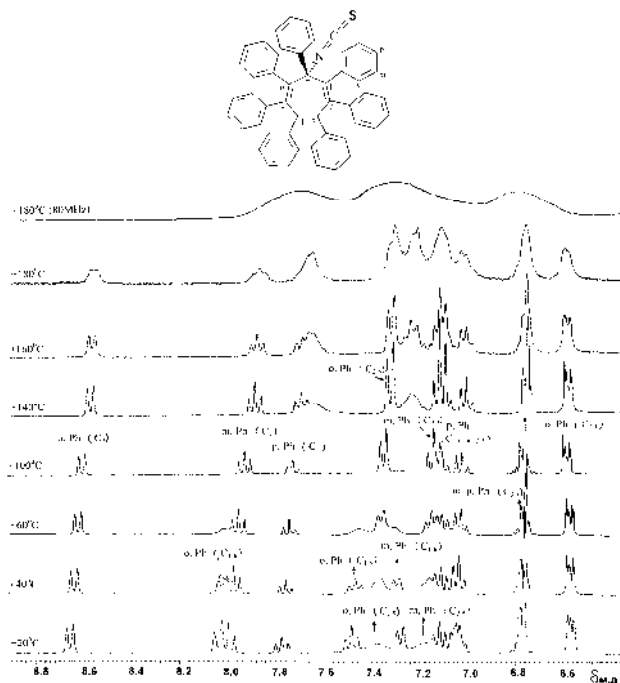


Рис. 12. Спектры ЯМР 1H (300МГц) соединения **41** в дейтеронитробензоле при $+20, +40, +60, +100, +140, +160, +180$ °C и $+180$ °C (80 МГц). Сигналы растворителя исключены из спектров

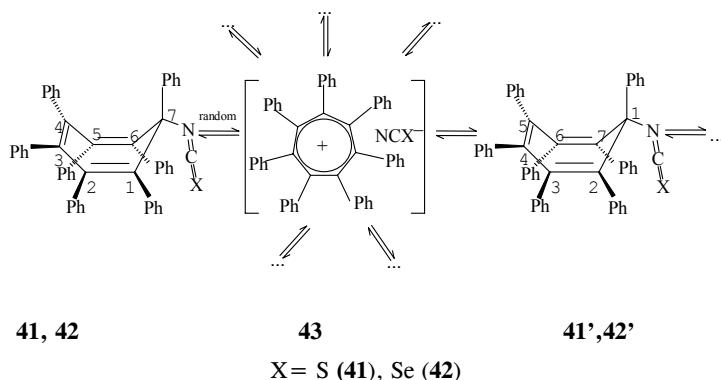


Схема 20

Для изоцианатного производного **40** спектры ЯМР не обнаруживают температурной зависимости вплоть до 180 °С. Такое спектральное поведение указывает на стереохимическую жесткость соединения **40** в характеристической шкале времени ЯМР ($\Delta G^\ddagger_{25C} > 25$ ккал/моль). Путем сравнения экспериментальной формы линий индикаторных сигналов протонов фенильных колец при C_{1-7} в спектрах динамического ЯМР 1H (+120 – +180 °С) с теоретически рассчитанной были вычислены кинетические параметры миграций $-NCX$ (X=S, Se) групп в соединениях **41**, **42** в нитробензоле- d_5 (табл. 6).

Таблица 6

Кинетические и активационные параметры миграций $-N=C=X$ (X = O, S, Se) групп в соединениях 40–42 [37]

Соединение	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э.е.	k_{25C} , c^{-1}	ΔG^\ddagger_{25C} , ккал/моль
40 , X=O				> 25
41 , X=S	26,5±0,4	+7,3±1,0	8,9×10 ⁻⁶	24,3
42 , X=Se	22,9±0,3	+1,8±0,9	2,2×10 ⁻⁴	22,4

В ряду групп $-NCO < -NCS < -NCSe$ миграционная способность растет при переходе к $-NCSe$ мигранту; уменьшение барьера миграций в последнем случае, очевидно, связано с большей лабильностью связи

система-мигрант и большей «линейностью» последнего, способствующей мигранту быть лучшей уходящей группой. Так, по данным микроволновой спектроскопии, углы NCX в HNCX (X=O,S,Se) растут в ряду NCO=172,7° < NCS=173,8° < NCSe=175,0° [41].

Значительное увеличение энергетических барьеров для миграции группы -NCS по кольцу гептафенилциклогептатриена по сравнению с барьерами миграции по незамещенному семичленному кольцу (ΔG^\ddagger_{25C} 14,3 ккал/моль, CDCl₃) [36,42], вероятнее всего, вызвано стерическими препятствиями, создаваемыми фенильными заместителями в катионе C₇Ph₇⁺, который образуется в переходном состоянии (или интермедиате) **43** данной перегруппировки. Подобное увеличение энергетического барьера инверсии лодочной конформации семичленного кольца в C₇Ph₇H ($\Delta G^\ddagger \geq 25$ ккал/моль) вследствие стерических препятствий по сравнению с таким барьером в незамещенном циклогептатриене C₇H₈ (ΔG^\ddagger 6,1 ккал/моль) наблюдалось ранее [39,43]. Высокий барьер инверсии семичленного кольца в гептафенилциклогептатриеновой системе ограничивает разрешенные по симметрии супраповерхностные сигматропные сдвиги заместителей, которые могут происходить только в случае, когда мигрант расположен аксиально.

В отличие от соединений **40**, **41** в случае соединения **42** в его масс-спектре был обнаружен минорный компонент селеноцианато формы (Ph₇C₇SeCN) в газовой фазе по появлению пиков низкой интенсивности, образующихся при фрагментации этой формы: m/z (%), 702 (0,8) [Ph₇C₇SeCN-CN]⁺ и 701 (0,8) [Ph₇C₇SeCN-HCN]⁺. Данный факт указывает на принципиальную возможность дополнительного конкурирующего механизма 3,3-сигматропных сдвигов для миграции изоселеноцианато группы по периметру семичленного кольца в соединении **42** в газовой фазе.

Реакция борфторида тропилия с фталимидом калия в ацетонитриле приводит к N-(циклогепта-1,3,5-триен-7-ил)фталимиду **44** (схема 21), строение которого в растворе и в кристаллическом состоянии подтверждено данными ИК и ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии [44]. Ваннообразная структура соединения **44** с расположением фталимидо группы в квази-экваториальной позиции подтверждается величинами констант спин-спинового взаимодействия ³J (H₁H₇) = 5,10 Гц и ⁴J (H₂H₇) = 1,66 Гц в спектре ЯМР ¹H. Величины указанных констант существенно отличаются от таковых для трифенилоловянного производного C₇H₇SnPh₃,

строение которого доказано методом рентгеноструктурного анализа [45]. Из известных к настоящему времени моно-7-замещенных производных циклогептатриена это первый пример подобной конформации, что связано, по-видимому, с меньшими стерическим препятствиями в квази-экваториальной позиции.

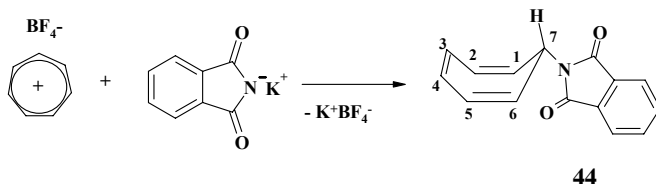


Схема 21

В спектрах ЯМР ^1H (80 МГц, 300 МГц) соединения **44** в дейтеронитробензоле при повышении температуры раствора до $+140^\circ\text{C}$ начинает наблюдаться синхронное обратимое уширение и при $+200^\circ\text{C}$ [ЯМР ^1H (80 МГц)] коалесценция индикаторных сигналов циклогептатриенильных протонов H_7 , H_1 , H_6 , H_2 , H_5 и H_3 , H_4 . Подобное синхронное обратимое уширение в вышеуказанном температурном интервале наблюдается и для сигналов ядер ^{13}C в соответствующих позициях семичленного кольца в динамическом спектре ЯМР ^{13}C раствора соединения **44**. Такое спектральное поведение свидетельствует о наличии карусельных перегруппировок фталимидо группы по периметру циклогептатриенового кольца, происходящих по механизму диссоциации-рекомбинации с промежуточным образованием тесной ионной пары: тропилий катион – фталимид анион **45** (схема 22).

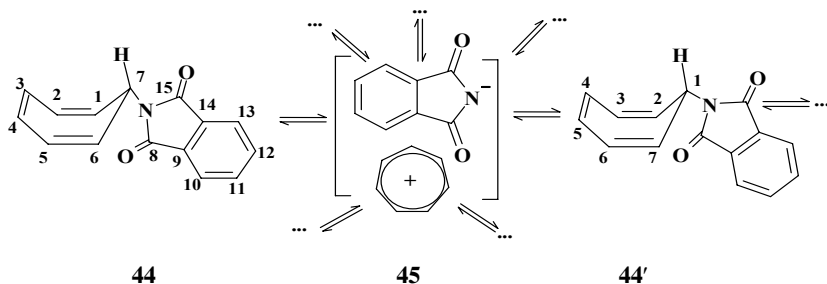


Схема 22

Альтернативные механизмы для миграций фталимидо группы: 1,5-, 1,7- и 3,3-сигматропные сдвиги, а также дополнительные динамические процессы, типичные для циклогептатриеновых производных (инверсия семичленного кольца и валентная таутомеризация циклогептатриен-нор-карадиен), приводили бы к несимметричному усреднению индикаторных сигналов в спектрах динамического ЯМР.

Преимущественный механизм диссоциации-рекомбинации для миграций фталимидо группы подтверждается также 2D (EXSY) ЯМР ^1H спектром соединения **44**, который обнаруживает наличие обменных кросс-пиков между всеми парами сигналов семичленного кольца при температуре $+160\text{ }^\circ\text{C}$. Скорость наблюдаемого динамического процесса не зависит от концентрации раствора в пределах концентраций $c=0,007\text{--}0,2$ моль/л. Из анализа формы линий протонных и углеродных сигналов циклогептатриенового кольца получены активационные параметры вырожденных миграций фталимидо группы по периметру циклогептатриенового кольца: $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$, $\Delta G^\ddagger_{180\text{C}} 25,1$ ккал/моль, $k_{180\text{C}} 9,4\text{ c}^{-1}$.

3.2. Перегруппировки посредством 3,3-сигматропных сдвигов

В то время как сдвиги изотиоцианато группы в тропилизотиоцианате относятся к рэндомным процессам, т. е. после ионизации исходной молекулы мигрант выбирает новое положение в ядре случайным образом, энергетически предпочтительным механизмом для перегруппировки тропилазида **46** является селективная 1,3-миграция азидо группы [46]. Спектры динамического ^{15}N ЯМР подтвердили, что эта миграция связана также с обменом положений терминальных атомов азота в азидной группе. Так как скорость этого процесса совпадает со скоростью круговых миграций азидогруппы вокруг семичленного кольца, 1,3-смещения должны быть отнесены к механизму 3,3-сигматропного сдвига (схема 23).

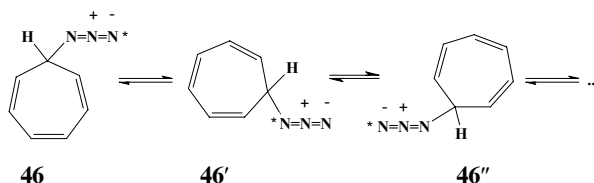


Схема 23

Наряду с механизмом 3,3-сигматропного сдвига реализуются и альтернативные пути реакции: механизм ионизации-рекомбинации и 1,5-сигматропный сдвиг. Вклад ионного механизма увеличивается с увеличением полярности растворителя (26% в ТГФ и 34% в CD_3CN). Величины барьеров свободной энергии активации, связанных с различными механизмами круговых перегруппировок **46**, оцененные по данным анализа формы линии спектров ЯМР, приведены в табл. 7.

Таблица 7

Свободные энергии активации $\Delta G_{-48\text{C}}^\ddagger$ (ккал/моль) круговых перегруппировок тропилазида **46** [42,46].

Растворитель	Рэндомный сдвиг	[3,3]-сдвиг	[1,5]-сдвиг
CD_3CN	$14,8 \pm 0,2$	$14,0 \pm 0,2$	$16,0 \pm 0,5$
CDCl_3	$15,2 \pm 0,5$	$14,9 \pm 0,6$	17,0
ТГФ	$16,5 \pm 0,4$	$15,9 \pm 0,4$	17 ± 1

Заключение

Круговые миграции азотцентрированных групп в циклополиенах представляют собой простые и структурно вариабельные модели многих важных химических процессов, связанных с реакциями переноса групп. Поэтому установление их механизмов, движущих сил и факторов, определяющих энергетические барьеры смещений мигрантов в циклополиеновых кольцах, способствует лучшему пониманию механизмов и стереоэлектронных требований ряда более сложных реакций. Скорости данных круговых перегруппировок охватывают широкий диапазон частот для внутримолекулярных миграций и соответствуют энергетическим барьерам в пределах 12,9–25,1 ккал/моль. В зависимости от размера кольца, природы мигранта, заместителей в кольце и среды азотцентрированные циклополиены могут проявлять очень высокую структурную нежесткость или, наоборот, высокую степень жесткости, т. е. они могут быть отнесены как к быстрым флуктуирующим, так и к медленно перегруппировывающимся соединениям. Электронные требования к реализации низкобарьерных круговых перегруппировок производных

трех- и семичленных циклополиенов противоположны для соответствующих процессов, происходящих в цикlopentadiеновых соединениях. Ароматическая стабилизация трех- и семичленных циклополиенильных колец достигается в их катионных формах и увеличивается при замене водородных атомов в кольце электронодонорными группами. Как следствие, механизм ионизации-рекомбинации в круговых перегруппировках осуществляется для тех производных циклопропена и циклогептатриена, которые содержат электроотрицательные мигранты и электроположительные заместители в кольцах. В случае азотцентрированных цикlopentadiеновых соединений наблюдается противоположное влияние заместителей при реализации данного механизма.

Обзор написан при финансовой поддержке Минобрнауки (проекты РНП 2.1.1.2371, 2.2.1.1.2348) и гранта Президента РФ (НШ-3233.2010.3).

Литература

1. *Breslow R., Ryan G., Groves J. T.* J. Am. Chem. Soc., **92**, 988 (1970).
2. *Gloss G. L., Harrison A. M.* J. Org. Chem., **37**, 1051 (1972).
3. *Curci R., Lucchini V., Modena G., Kocienski P. J., Ciabattoni J. J.* Org. Chem., **38**, 3149 (1973).
4. Минкин В. И., Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Компан О. Е., Жунке А. Изв. АН. Сер. хим., **5**, 913, (1998).
5. *Dushenko G. A., Mikhailov I. E., Dorogan I. V., Minyaev R. M., Zschunke A., Minkin V. I.* Mendeleev Commun., 213 (1995).
6. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Reck G., Schulz B., Михайлова О. И., Минкин В. И. ЖОрХ, **42**, 1643 (2006).
7. *Minkin V. I., Dorogan I. V., Minyaev R. M.* J. Mol. Struct. (THEOCHEM). **398-399**, 237 (1997).
8. Миняев Р. М., Юдилевич И. А., Минкин В. И. ЖОрХ, **22**, 19 (1986).
9. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Минкин В. И., Олехнович Л. П., Борисенко Н. И., Жданов Ю. А. Докл. АН СССР, **270**, 891 (1983).
10. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Олехнович Л. П., Минкин В. И. ЖОрХ, **20**, 2306 (1984).
11. *Huisgen R., Bronberger F.* Tetrahedron Lett., **25**, 61 (1984).
12. *Hoffmann R. W., Backes J.* Chem. Ber., **109**, 1928 (1976).

13. Mann B. E. In: Comprehensive Organometallic Chemistry. (Eds. G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.V. Abel), Pergamon Press, New York, **20**, 89 (1982).
14. Johnson C. S., Moreland C. G. J. Chem. Educ., **50**, 477 (1973).
15. Whetsel K. B., Hawkins G. F., Johnson F. E. J. Am. Chem. Soc., **78**, 3360 (1956).
16. Компан О. Е., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Минкин В. И., Олехнович Л. П. ЖОрХ, **21**, 2032 (1985).
17. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Минкин В. И., Олехнович Л. П. ЖОрХ, **20**, 1657 (1984).
18. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Минкин В. И., Устынюк Ю. А., Олехнович Л. П. ЖОрХ, **20**, 207 (1984).
19. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Жданов Ю. А., Минкин В. И., Олехнович Л. П. Докл. АН СССР, **275**, 1431 (1984).
20. Михайлов И. Е., Компан О. Е., Стручков Ю. Т., Минкин В. И., Душенко Г. А., Кленкин А. А., Олехнович Л. П. ЖОрХ, **23**, 1029 (1987).
21. Садова Н. И., Вилков Л. В. Усп. Химии, **51**, 153 (1982).
22. Бородин Г. И., Сушарин Е. Р., Шакиров М. М., Шубин В. Г. Изв. АН. Сер. хим., **12**, 2797, 1985.
23. Минкин В. И., Юдильевич И. А., Миняев Р. М. ЖОрХ, **23**, 1137 (1987).
24. Минкин В. И., Миняев Р. М., Хоффманн Р. Усп. Химии, **71**, 989 (2002).
25. Minkin V. I., Minyaev R. M., Zhdanov Yu. A. Nonclassical Structures of Organic Compounds (in Engl.). Publ. House Mir, Moscow, 311 (1987).
26. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Минкин В. И. ЖОрХ, **23**, 1109 (1987).
27. Minkin V. I., Mikhailov I. E., Dushenko G. A. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1181 (1988).
28. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Жунке А., Мюгге К., Минкин В. И. ЖОрХ, **34**, 1181 (1998).
29. Минкин В. И., Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Жунке А. Усп. химии. **72**, 978 (2003).
30. Минкин В. И., Михайлов И. Е., Душенко Г. А. Вестник ЮНЦ, **45** (2004).
31. Dushenko G. A., Mikhailov I. E., Zschunke A., Nakam N., Mugge C., Skachkov R. V. Minkin V. I. Mendeleev Commun., 182 (1995).
32. Jutz P., Schwartzen K.-H., Mix A. Chem. Ber., **122**, 287 (1989).
33. Михайлов И. Е., Минкин В. И., Кленкин А. А., Олехнович Л. П. ЖОрХ, **22**, 1331 (1986).
34. Михайлов И. Е., Минкин В. И., Кленкин А. А., Душенко Г. А., Компан О. Е., Стручков Ю. Т., Олехнович Л. П., Борисенко Н. И. ЖОрХ, **24**, 2301 (1988).
35. Общая органическая химия / под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. М.: Химия. **5**, 718 (1983).
36. Feigel M., Kessler H., Walter A. Chem. Ber., **111**, 2947 (1978).

37. *Dushenko G. A., Mikhailov I. E., Zschunke A., Reck G., Schulz B., Minkin V. I.* *Mendeleev Commun.*, **222** (1999).
38. *Kessler H.*, *Chimia*, **27**, 444 (1973).
39. *Chao L. S. F., Gupta H. K., Hughes D. W., Britten J. F., Rigby S. S., Bain A. D., McGlinchey M. J.* *Organometallics*, **14**, 1139 (1995).
40. *Леву Г., Нельсон Г.* Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. М.: Мир, 295 (1975).
41. *Rozsondia B.* In: *The Chemistry of Sulfur-Containing Functional Groups*. (Eds. S. Patai, Z. Rappoport), London, J. Wiley, 101 (1993).
42. *Kessler H., Feigel M.* *Acc. Chem. Res.*, **15**, 2 (1982).
43. *Perrin C. L., Dwyer T. J.* *Chem. Rev.*, **90**, 935 (1990).
44. *Душенко Г. А., Михайлов И. Е., Михайлова О. И., Минкин В. И.* *ЖОрХ*, **38**, 1265 (2002).
45. *Larrabee R. B.* *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1510 (1971).
46. *Feigel M., Kessler H., Leibfritz D., Walker A. J.* *Am. Chem. Soc.*, **101**, 1943 (1979).

**Р. М. Миняев^а, Т. Н. Грибанова^а,
А. Г. Стариков^б, А. А. Милов^б**

^аНаучно-исследовательский институт
физической и органической химии
Южного федерального университета.
Российская Федерация. 344090, Ростов-на-Дону,
пр. Стачки, 194/2.

Факс: (8632) 434667. E-mail: minyaev@ipoc.rsu.ru

^бЮжный научный центр Российской Академии наук.
Российская Федерация, 344006, Ростов-на-Дону,
ул. Чехова, 41

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Квантовая химия является разделом теоретической химии, в которой химические объекты и процессы рассматриваются на основе представлений и концепций квантовой механики. Однако применение квантовомеханических представлений и концепций к химическим объектам трансформировало их, приведя к тому, что были созданы не только новые квантовохимические представления, но развился новый язык в химии и новое мышление, что в конечном итоге и создало новую науку – квантовую химию. В настоящее время квантовая химия является не только новым средством описания химических объектов и процессов, но и новым методом, получившим название «вычислительный эксперимент» для изучения химических объектов и процессов, наравне с такими как ИК-, УФ-, ЭПР-, масс-спектроскопия, рентгенография и другими экспериментальными методами. Заслуга в становлении и развитии многих новых концепций квантовой химии таких, как путь реакции и топология поверхности потенциальной энергии (ППЭ), внутри- и межмолекулярные двойные протонные переносы, ароматичность, гипервалентное взаимо-

действие и гипервалентная связь, неклассические структуры органических и элементоорганических соединений, координационные соединения и спин-запрещенные реакции и многие другие принадлежит В.И. Минкину. Проблемы, которые возникли при развитии этих новых концепций, остаются актуальными и по настоящее время. В данном обзоре, не претендуя на полный охват проблем современной квантовой химии органических и элементоорганических соединений, мы обрисуем только некоторые, которые впервые были сформулированы В. И. Минкиным и которые активно продолжают изучаться в настоящее время.

1. Топология поверхности потенциальной энергии (ППЭ), путь реакции и молекулярная структура

Почти все основные химические концепции, а также язык химии основаны на понятии молекулярной структуры [1–4]. Однако понятие молекулярной структуры как определенная в трехмерном пространстве геометрическая конфигурация атомов и химических связей их, соединяющих, до настоящего времени вызывает дискуссию и все еще не имеет строгого определения. В квантовой химии понятие молекулярной структуры опирается на понятие адиабатической поверхности потенциальной энергии, которое в свою очередь предполагает выполнимость приближения Борна-Оппенгеймера (адиабатическое приближение) [5], т. е. возможность раздельного описания электронного и ядерного движений [4–6]. В этом случае *поверхность потенциальной энергии* (ППЭ) молекулы представляет собой функцию полной энергии молекулы (за вычетом кинетической энергии ядер) от внутренних координат q всех включенных в нее ядер.

$$E = E(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6}) = E(Q), \quad (1.1)$$

где N является числом атомов в молекуле, а $Q = (q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6})$ обозначает все внутренние координаты атомов, или конфигурационное пространство молекулы.

Если молекула состоит из N атомных ядер, число независимых координат, в которых должна быть построена ППЭ, равно $3N-6$ (для линейных конфигураций молекул число независимых внутренних координат

равно $3N-5$), а сама ППЭ представляет собой многомерную поверхность в $3N-5$ пространстве. Изучение и визуализация многомерных ППЭ для молекул, состоящих из большого числа атомов, во всей области конфигурационного пространства представляет собой невыполнимую задачу. Однако с химической точки зрения имеют значения только те области ППЭ, которые отвечают устойчивым структурам и их различным взаимопревращениям. Таким областям отвечают области точек минимума на ППЭ и соединяющие их долины, которые и являются наиболее химически значимыми. Именно в этих областях происходят все структурные изменения молекулярной системы, наблюдаемые экспериментально [7–10].

Долины, соединяющие два минимума, могут проходить только через точку перевала или седловую точку. Точки минимума и седловые точки на ППЭ называются стационарными (st) точками и характеризуются тем, что градиент в этих точках равен нулю [7–9]:

$$\text{grad } E(Q)_{\text{st}} = \nabla E(Q)_{\text{st}} = 0 \quad (1.2)$$

Для классификации стационарных точек на ППЭ, т. е. для отличия их друг от друга, необходимо рассчитывать в этих точках матрицу вторых производных от полной энергии молекулы или Гессиян:

$$H_{ij} = \partial^2 E / \partial q_i \partial q_j \text{ st}, \quad i, j = 1, 2, \dots, 3N-6 \quad (1.3)$$

и решить вековое уравнение (1.4):

$$\det(H_{ij} - \lambda I) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{(\partial q_1)^2} - \lambda & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_3} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{(\partial q_2)^2} - \lambda & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_3} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_{3N-6}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_2} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{(\partial q_{3N-6})^2} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (1.4)$$

Если в матрице Гессе (1.3) отсутствуют отрицательные собственные значения, т. е. все решения уравнения (1.4) являются положительными

$$\lambda_i > 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6), \quad (1.5)$$

то данная стационарная точка отвечает энергетическому минимуму на ППЭ. Собственные числа λ_i характеризует кривизну ППЭ в точке минимума, которые называются главными кривизнами ППЭ в стационарной точке. Геометрическая конфигурация атомов, которую химическая система имеет в точке минимума ППЭ, соответствует устойчивому образованию атомов. Однако для отнесения данной геометрической конфигурации атомов к молекулярной структуре необходимо дополнительное определение системы химических связей между атомами в молекуле. Как это ни удивительно, но *строгого определения распределения системы химических связей между атомами в молекуле не существует до настоящего времени*. Существующие определения химических связей между атомами в молекуле основываются на различных схемах: Маликеновском [11], Левдиновском [11], NBO [12], Бейдеровском («атома в молекуле») [13] анализах и других, каждая из которых имеет свои недостатки и не имеет абсолютного предпочтения.

Матрица Гессе H_{ij} определяет матрицу силовых констант F_{ij} , диагонализация которой – решение векового уравнения (1.6) дает частоты ω_i ($i = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6$) нормальных колебаний атомов относительно равновесной структуры.

$$\det (F_{ij} - I) = 0. \quad (1.6)$$

Поскольку такие колебания происходят даже при температуре абсолютного нуля, точная мгновенная геометрия молекулы всегда несколько отлична от равновесной. Для так называемых нежестких молекул с большими амплитудами колебаний отдельных групп атомов указанные отличия настолько велики, что решить – происходит ли при этом только искажение ядерной конфигурации одной структуры или осуществляется низкобарьерный переход к другой изомерной форме – не всегда просто. Все это заставляет с осторожностью подходить к попыткам чисто геометрического определения молекулярной структуры.

ППЭ является многомерным математическим объектом и визуальная представимость такого объекта представляет достаточно серьезные трудности. Поэтому для представления ППЭ ограничиваются трех- или двухмерным в виде карты изопоэнергетических линий наиболее характерных

сечений. На рис. 1 представлен схематический трехмерный вид области минимума в зависимости от двух координат q_i и q_j , и ее двумерная карта в виде линий уровня. Важно отметить, что линией, по которой химическая система без участия внешних сил может скатиться из любой точки ППЭ в точку минимума, является только градиентная линия (линия наискорейшего спуска). И наоборот, линией, по которой система может двигаться в любом направлении вверх из точки минимума, может являться только градиентная линия. На двумерной карте на рис. 1 тонкими линиями, ортогональными линиям уровня, показаны градиентные линии.

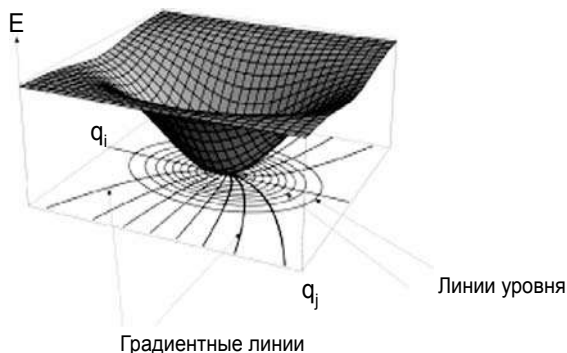


Рис. 1. Схематический вид трехмерной области минимума в зависимости от координат q_i и q_j , ее двумерная карта в виде линий уровня. На двумерной карте тонкими линиями, ортогональными линиям уровня, показаны градиентные линии

Из этого рисунка видно, что все градиентные линии, начинающиеся в области данного минимума, входят в него по касательному направлению наименьшей кривизны ППЭ в этой точке.

Следующей химически значимой стационарной точкой на ППЭ является седловая точка первого порядка, или просто *седловая точка*. Седловая точка характеризуется помимо равенства нулю градиента еще наличием одного отрицательного значения матрицы Гессе или одной мнимой гармонической частоты матрицы силовых констант, т. е. в седловой точке должно выполняться одновременно два условия (1.2) и (1.7):

$$\lambda_1 < 0, \lambda_j > 0 \quad (j = 2, 3 \dots 3N - 6). \quad (1.7)$$

На рис. 2 показан схематический вид трехмерной ППЭ в области седловой точки в зависимости от координат q_i и q_j , а также ее карта в виде линий уровня и градиентные линии на этой карте в этих же координатах. Вид ППЭ в любых других координатах q_i и q_j ($j=2,3,...3N-6$) представляет минимумы, подобные рис. 1. Из двумерной карты ППЭ на рис. 2 видно, что все градиентные линии, за исключением одной линии, находятся по одну из двух сторон склона от седловой точки и только одна линия переходит из одной долины в другую, которая и может служить путем реакции.

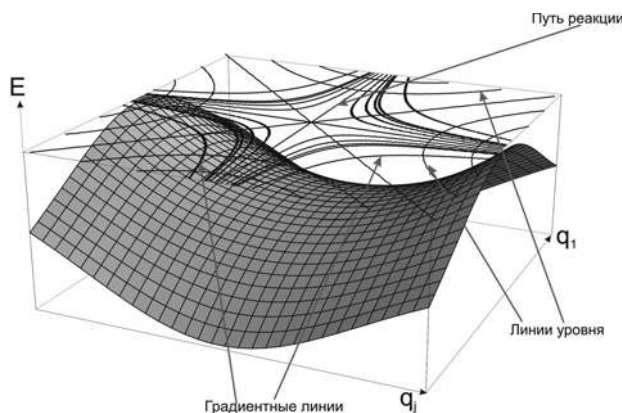


Рис. 2. Схематический вид трехмерной области седловой точки в зависимости от двух координат q_i и q_j , ее карта в виде линий уровня и градиентные линии на этой карте

Необходимо отметить, что на рис. 1 и 2 представление ППЭ в виде эллиптического параболоида и гиперболического параболоида справедливо только в бесконечно малых областях этих стационарных точек, следовательно, и поведение градиентных линий дано также в бесконечно малых областях минимума и седловой точки. С химической точки зрения наиболее важно поведение градиентных линий в глобальных областях двух минимумов. Поведение градиентных линий в области двух минимумов покрывает почти все возможные ситуации их поведения от строения ППЭ. На рис. 3 схематически представлен трехмерный вид поверхности

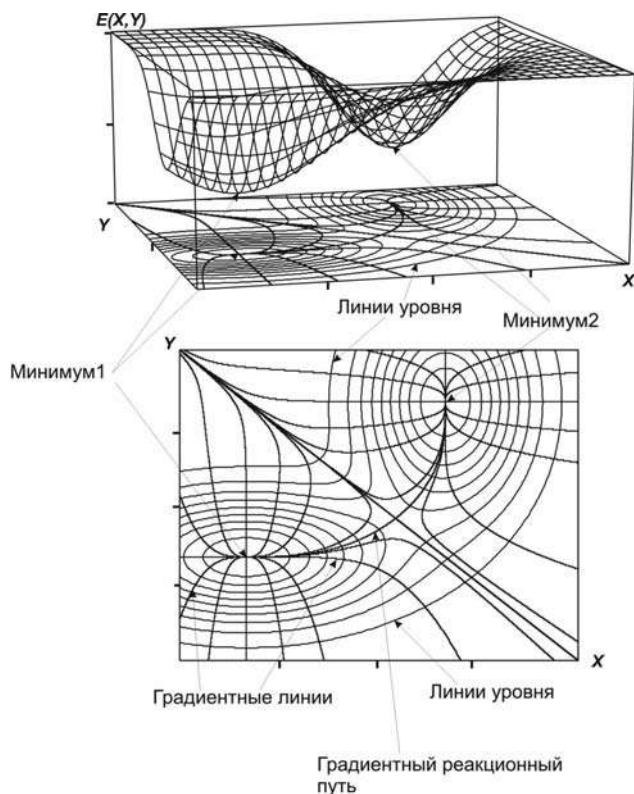


Рис. 3. Трехмерный вид поверхности потенциальной энергии в конечной области двух минимумов и седловой точки между ними (вверху рисунка) и ее двумерная карта в виде эквипотенциальных линий. Ниже отдельно показана двумерная потенциальная карта и поведение градиентных линий на этой поверхности в области двух минимумов

потенциальной энергии в конечной области двух минимумов с седловой точкой между ними и ее двумерная карта эквипотенциальных линий. Ниже отдельно на этом же рисунке показаны двумерная потенциальная карта и поведение градиентных линий на этой поверхности в области двух минимумов. В локальных областях минимумов и седловой точки

поведение градиентных линий такое же, как и на рис. 1 и 2, однако, с глобальной точки зрения, есть несколько существенных моментов, которые требуют пояснения. Во-первых, вся сеть градиентных линий разбивается на два домена, соответствующих областям двух минимумов. Градиентные линии одного домена (области одного минимума) не проникают в область другого домена (область другого минимума). На этом свойстве градиентных линий построены все типы оптимизации геометрии молекулярных структур в квантово-химических программах. Во-первых, молекулярная система скользит по ППЭ вдоль одной из градиентных линий до ближайшего минимума и она не может попасть в область другого минимума. Во-вторых, существует единственная градиентная линия, которая выходит из одного минимума, проходит через седловую точку и входит в другой минимум. Эта единственная градиентная линия, выходящая из одного минимума, проходящая через седловую точку и входящая в соседний минимум, называется *градиентным реакционным путем*. Двигаясь только вдоль этой линии, система на ППЭ может попасть из одного минимума в другой.

Сеть градиентных линий в области минимумов подобна сети электростатических линий, создаваемых совокупностью положительных точечных зарядов.

Межей [14] теоретически показал, что все конфигурационное пространство молекулы можно разделить на непересекающиеся домены каждого минимума, определяемые градиентными линиями $\nabla E(Q)$, и на этой основе ввести более широкое определение структуры. Разные домены соответствуют разным структурам (валентным схемам). В пределах одного домена варьирование геометрии не сопровождается изменением структуры в смысле изменения валентной схемы связывания атомов в молекуле.

Так, например, ППЭ молекулы O_3 , показанная на рис. 4 и определяемая двумя координатами: углом OOO и длиной связи $O-O$, при условии равенства обеих OO связей в молекуле, разбивается на четыре области, соответственно относящихся к четырем минимумам [15–19].

Три минимума являются эквивалентными и соответствуют в валентном представлении различным позиционным изомерам структуры **1**, а центральный локальный минимум – метастабильному циклическому изомеру **2**.

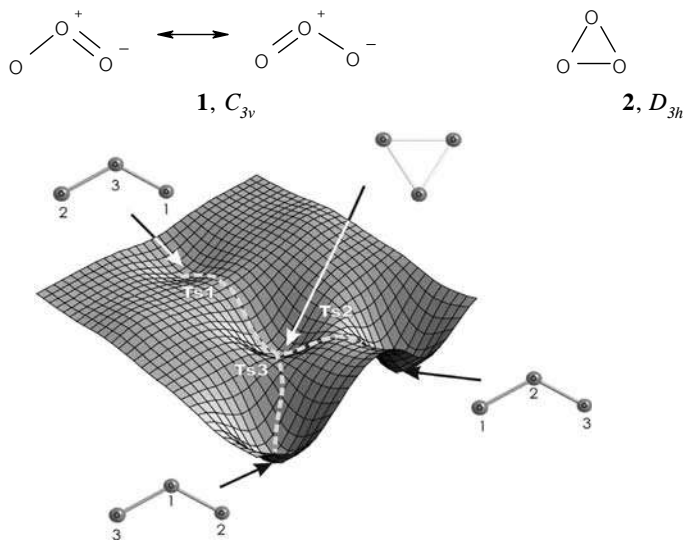


Рис. 4. Поверхность потенциальной энергии молекулы озона в области устойчивых изомеров типа **1**, **2**, полученная по данным квантово-химических расчетов [15–19]. Наличие трех минимумов отвечает трем вырожденным изомерам с различным порядком связей между отдельными атомами кислорода O1–O2–O3, O3–O2–O1, O2–O3–O1. Ts означают переходные состояния реакций взаимопревращения изомеров

Найденные с помощью схемы Бейдера «атома в молекуле» молекулярные графы **1a** и **2a** показывают распределение химических связей (связевых путей) в открытой и закрытой формах озона, и эти молекулярные графы почти полностью совпадают с валентными схемами **1** и **2**.



Отличие заключается в наличии слегка изогнутых связевых путей для циклической формы озона **2a**.

Разность энергий изомеров **1** и **2**, полученная с помощью неэмпирических расчетов [16–19], настолько велика, что наблюдать **2** с помощью обычной экспериментальной техники практически невозможно. Однако расчеты предсказывают, что та незначительная часть молекул **2**, которая существует в равновесии с устойчивым изомером **1** (равновесная концентрация **2** составляет 10^{-22} от **1**), обладает большим временем жизни (10^3 час) благодаря значительной глубине соответствующего структуре **2** минимума на ППЭ.

Таким образом, из вышеизложенного ясно, что теоретическое определение молекулярной структуры непосредственно связано с понятием о ППЭ, которое, в свою очередь, опирается на адиабатическое приближение. В свою очередь определение молекулярной структуры в подходе Бэйдера [13] (которое не является общепринятым) основано на анализе топологии электронной плотности в области минимума, что отражает топологическую природу понятия о молекулярной структуре.

Однако адиабатическое приближение теряет силу в областях пересечения, касания и даже тесного сближения ППЭ основного и электронно-возбужденных состояний. В рамках неадиабатического приближения, при котором электронные и ядерные движения описываются общей волновой функцией, понятие о молекулярной структуре нельзя сформулировать столь определенно, как это было сделано выше [1–5].

Выше мы определили путь реакции как единственную градиентную линию, соединяющую два соседних минимума и проходящую через седловую точку (см. рис. 3). В случае простого строения ППЭ, такого как на рис. 3 и 4, это определение пути реакции совпадает с интуитивным минимально-энергетическим путем реакции, соединяющим два минимума. Однако в последнее десятилетие стали накапливаться данные о существовании более сложного топологического строения ППЭ и в том числе о более сложном поведении реакционных путей. Первым примером сложного строения ППЭ и реакционного пути явилась ППЭ реакции нуклеофильного присоединения фтороводорода к этилену с образованием фторэтана $\text{HF} + \text{H}_2\text{CCH}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{CCFH}_2$ [20]. Подобным строением обладает и реакция нуклеофильного присоединения аммиака к формальдегиду с образованием аминометанола [21].

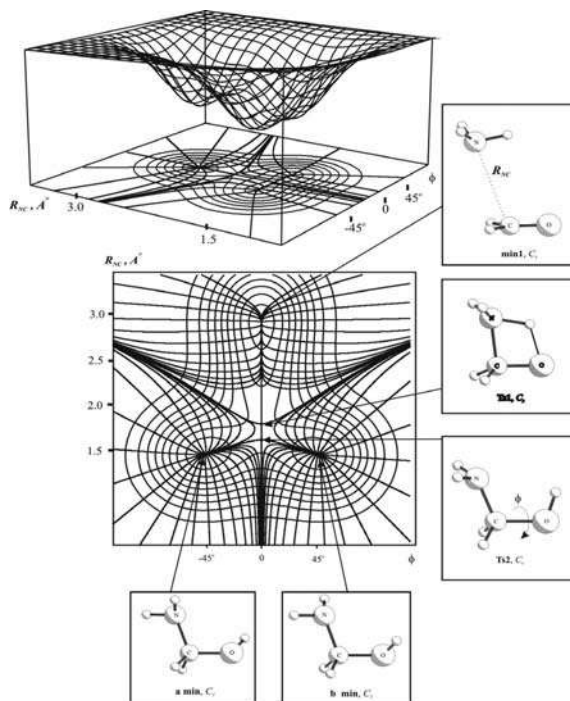


Рис. 5. Схематический вид ППЭ $\text{NH}_3\text{H}_2\text{CO}$ в области нуклеофильного присоединения аммиака к формальдегиду с образованием аминометанола. Вверху показаны трехмерный вид ППЭ и ее двумерная карта. Двумерная карта дана в координатах расстояния R_{NC} и угла поворота ϕ группы OH вокруг связи CO. Замкнутые линии обозначают уровни энергии, а радиальные линии, выходящие из точек минимума – градиентные линии [21]

ППЭ этой реакции представлена на рис. 5 и 6. Для этой реакции характерно то, что ее путь состоит из двух различных градиентных линий, пересекающихся в седловой точке TS2. Первая градиентная линия выходит из минимума, соответствующего предреакционному комплексу $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{CCH}_2$ (min1) и проходит через две седловые точки, соответствующие переходным состояниям TS1 и TS2. На этом пути происходит присоединение amino-группы и атома водорода соответственно к двум

атомам углерода молекулы этилена. Во второй седловой точке (TS2) молекулярная система переходит на вторую градиентную линию, отвечающую внутреннему вращению по связи NC, и по этой линии входит в два эквивалентных минимума, два ротамера min-a и min-b. Характерной особенностью строения ППЭ на пути первой градиентной линии является наличие точки, в которой меняется кривизна поверхности с положительной на отрицательную. Такая точка называется VRI точкой (valley-ridge inflection point). В этой точке минимально-энергетический путь раздваивается.

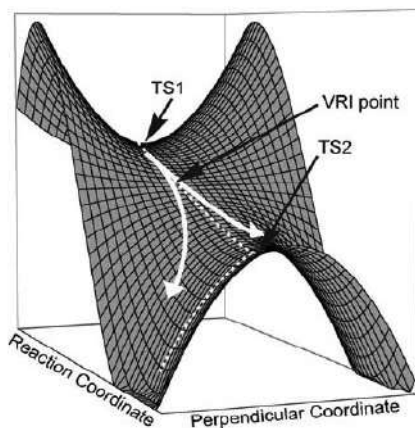


Рис. 6. Схематический трехмерный вид ППЭ в области от TS1 до TS2, где долина превращается в ребро (VRI point) в реакции нулеофильного присоединения NH_3 к H_2CCH_2

Позже были найдены другие многочисленные примеры реакций с подобным или более сложным строением ППЭ, когда одна градиентная линия проходит через три рядом лежащие седловые точки (переходных состояний) [9, 21–25]. С общей точки зрения, нет никаких запретов и ограничений на количество седловых точек на пути реакции, состоящей из нескольких градиентных линий. В то же время на одной градиентной

линии не может находиться более трех седловых точек. Примером такой реакции могут служить реакция инверсии ваннообразной конформации молекулы циклоотатетраена и многие другие реакции [9,21–25]. В последнее время были обнаружены реакции, на пути которых находятся седловые точки второго порядка или двумерные холмы [26–28]. Примером такой реакции служит реакция S_N2 нуклеофильного замещения $F^- + CH_4 \rightarrow CH_3F + H^-$ [28].

2. Координационные соединения и спин-запрещенные реакции. Спин-кроссовер в гексакоординированных комплексах Fe(II) с азотсодержащими лигандами

Известно, что несвязанные ионы переходных металлов имеют высокоспиновое состояние, которое может быть изменено на низкоспиновое в присутствии поля лигандов. Подбирая лиганды и металл, можно получить ситуацию, при которой высоко- и низкоспиновые конфигурации становятся изоэнергетичными. Состояния с различной мультиплетностью характеризуются различной геометрией, однако ввиду того, что изменения в строении таких систем невелики, они могут переходить с одной ППЭ на другую с небольшими затратами энергии [29]. Такие спин-запрещенные процессы возможны для металлов с конфигурацией d^4 – d^7 , однако наиболее изучены псевдооктаэдрические комплексы Fe(II) (d^6) с азотсодержащими лигандами [30–34]. Наблюдаемый в них феномен спин-кроссовера (SCO) [34–36] заключается в переходе системы из высокоспинового парамагнитного в низкоспиновое диамагнитное состояние под воздействием температуры, давления или света. Согласно существующей теории [37], изменение мультиплетности при спин-кроссовере происходит в результате перехода между расположенными близко по энергии колебательными уровнями высоко- и низкоспиновых состояний (рис. 7) и должно сопровождаться уменьшением длин связей между атомом металла и координированными атомами азота либо кислорода на 0,15–0,2 Å.

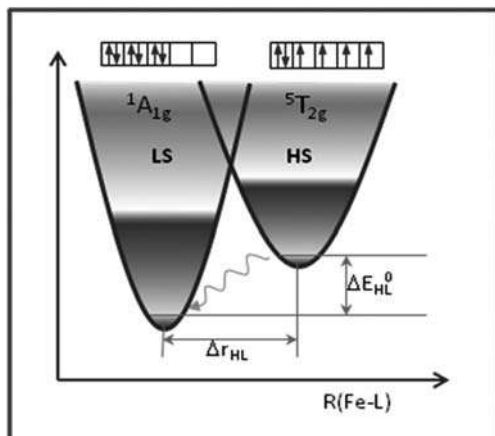


Рис. 7. Схема перехода между низкоспиновой (LS) и высокоспиновой (HS) формами комплексов Fe(II) в результате удлинения донорно-акцепторной связи металл-лиганд ($R(\text{Fe-L})$)

Несмотря на то, что характеристики этого эффекта во многом зависят от кооперативного взаимодействия молекул в кристаллах, квантовохимическое исследование таких комплексов на молекулярном уровне может пролить свет на причины существования или отсутствия в них спин-кроссовера.

Развитие вычислительной техники и программная реализация в квантовохимических пакетах методов нахождения МЕСР способствовало публикации в последние годы ряда работ, посвященных теоретическому исследованию координационных соединений, в которых происходит изменение спинового состояния. Так в работе [38] были выполнены квантовохимическое изучение спиновых переходов в трис-2,2'-дипиридиновом комплексе Co(II) с использованием программ ADF (Amsterdam Density Functional) и набор функционалов PBE, OPBE, RPBE, OLYP, а также Gaussian03 и функционалов B3LYP, B3LYP*, O3LYP, PBE0 в базисах TZP и TZVP. В комплексе $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ поле лигандов имеет промежуточную силу с основным высокоспиновым квартетным состоянием и низколежащим возбужденным дублетным состоянием. В то же время внедрение рассматриваемого комплекса в цеолитную решетку [39, 40] или в полость

оксалатов [41–42] приводит к тому, что в нем происходит спин-кроссовер, и основным состоянием становится низкоспиновое. Рентгеноструктурные исследования свидетельствуют о значительной разнице в длинах связей металл-лиганд в двух состояниях этого комплекса, которая превышает 0,1 Å, что отражает перенос электрона между несвязывающей t_{2g} и разрыхляющей e_g орбиталями металла. Спин-кроссовер также сопровождается изменением объема комплекса, который в высокоспиновом состоянии на 17 Å³ больше, чем в низкоспиновом. Такое изменение энергетических и геометрических параметров комплекса связано с внутренним или химическим давлением, создаваемым окружением в кристаллической решетке.

Исследуя спин-кроссовер в шестикординатном комплексе бис(изотиоцианато)бис(1,10-фенентролин) Fe(II), Райхер предложил использовать при квантовохимическом изучении таких систем модифицированную версию функционала B3LYP* [43]. Результаты выполненных им расчетов имеют хорошее совпадение с экспериментальными данными. Ранее автором было показано [44–45], что уменьшение хартри-фоковского вклада в функционал (определяемого коэффициентом c_3) со стандартного значения 0,20 [46] до 0,15 дает лучшее согласие расчетных величин с имеющимися экспериментальными рентгеноструктурными и термохимическими данными в металлоценовых комплексах марганца.

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LSDA} + c_1 E_x^{88} + c_2 E_c^{LYP} + (1-c_2) E_c^{VWN} + c_3 [E_{ex.ex.} - E_x^{LSDA}].$$

Преимущество уменьшения коэффициента c_3 до 0,15 состоит в том, что электронное распределение, которое должно быть близким к нулю для реализации возможности колебательно-наведенного спинового перехода, может быть вычислено достоверно, а возможный спин-кроссовер правильно предсказан. Это, по мнению автора, невозможно сделать без репараметризации функционала B3LYP, поскольку он недооценивает энергию перехода в исследуемом комплексе примерно на 8 ккал/моль. В работе делается вывод, что репараметризованный функционал позволяет точнее предсказывать относительные энергии различных форм комплексов, в которых возможен спин-кроссовер, а также лучше описывает близлежащие спиновые состояния при изучении каталитических процессов, инициируемых переходными металлами.

С целью установления причин существования SCO в одних комплексах и его отсутствия в других нами были проведены расчеты гексакоординированных комплексов железа с дипиридиллом, пиридином, оксазолом и имидазолом. Экспериментально установлено [36,47], что комплексы железа с дипиридиллом и оксазолом при повышении давления или понижении температуры переходят из высокоспинового в низкоспиновое состояние. В то же время комплексы с пиридином [36] и имидазолом [48] при аналогичных внешних воздействиях остаются высокоспиновыми.

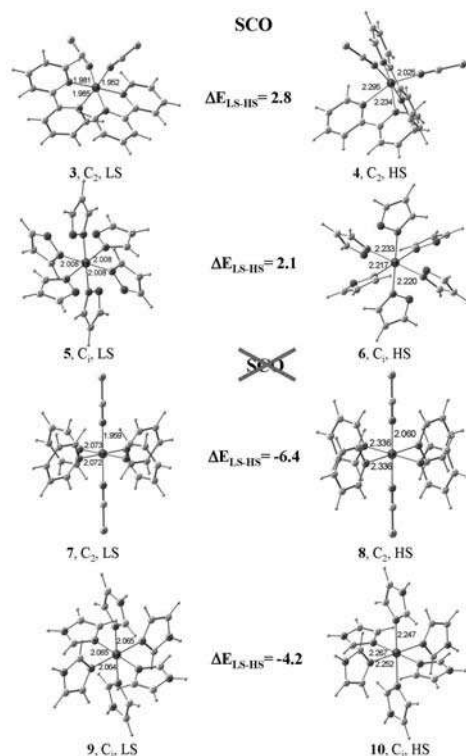


Рис. 8. Характеристики структур 3–10. LS-низкоспиновое синглетное состояние, HS-высокоспиновое квинтетное состояние. Расчеты выполнены методом V3LYP*/6–311++G(d,p)

Выполненные с использованием репараметризованного функционала B3LYP*/6-311++G(d,p) [44] расчеты геометрии различных форм комплексов Fe(II) с дипиридилем **3–4** и оксазолом **5–6** корректно воспроизводят экспериментальные данные (рис. 8) и свидетельствуют об уменьшении длин связей Fe–N при переходе из парамагнитного в диамагнитное состояние. Стабилизация низкоспиновых форм комплексов с дипиридилем **3** и оксазолом **5** по отношению к высокоспиновым **4** и **6** на 2,8 и 2,1 ккал/моль хорошо согласуется с наличием в них спин-кроссовера. В то же время теоретический расчет комплексов с пиридином и имидазолом свидетельствует об энергетической предпочтительности высокоспиновых структур **8** и **10**. Вычисленная разность энергий между синглетным и квинтетным состояниями составляет –6,4 и –4,2 ккал/моль соответственно. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что отсутствие спин-кроссовера в комплексах Fe(II) с пиридином и имидазолом связано с существенной стабилизацией в них высокоспиновых форм.

LIESST-эффект в комплексах Fe(II). В середине 80-х годов прошлого века было обнаружено, что некоторые низкоспиновые комплексы Fe(II) под воздействием света могут быть переведены в метастабильное высокоспиновое состояние, которое имеет значительное время жизни при низких температурах [49,51–53]. Этот феномен получил название «наведенный светом захват возбужденного спинового состояния» (LIESST, Light-Induced-Excited-Spin-State-Trapping). Позже было найдено существование обратного процесса [50]. Механизм этого светопереключаемого процесса для Fe(II) может быть представлен схемой, приведенной на рис. 9.

С помощью аргонового лазера с длиной волны 514 нм система переводится из основного состояния 1A_1 в 1T_1 , типичное время жизни которого составляет обычно несколько наносекунд. Быстрая каскадная релаксация следующих друг за другом процессов $^1T_1 \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^5T_2$, сопровождающихся пересечением ППЭ различной мультиплетности, приводит к заселению метастабильного состояния 5T_2 . Излучательная релаксация $^5T_2 \rightarrow ^1T_1$ запрещена, поэтому такой переход осуществляется в результате термического туннелирования и может быть замедлен понижением температуры. Обратный LIESST-эффекту процесс реализуется при использовании света с длиной волны 820 нм, при этом система переходит в возбужденное 5E

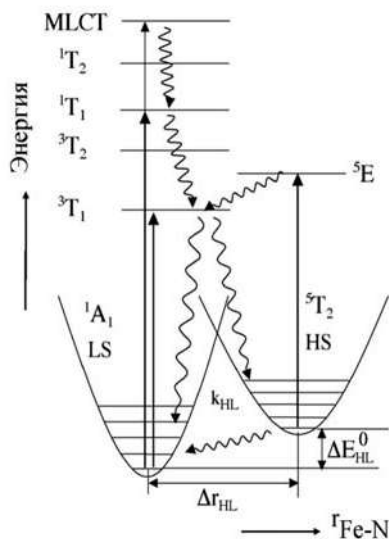


Рис. 9. Схематическое изображение LIESST и обратного ему эффекта для d^6 -комплексов в области спин-кроссовера. Спин-запрещенные эффекты обозначены стрелками, а процессы безизлучательной релаксации – волнистыми линиями

состояние, из которого посредством двух последовательных переходов между ППЭ различной мультиплетности $^5E \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1T_1$ система попадает в низкоспиновое состояние. О важности триплетного состояния в реализации LIESST-эффекта свидетельствуют расчеты спин-орбитального взаимодействия в комплексе двухвалентного железа с пиколиламином [54]. Результаты исследования методом CASSCF показали, что величина спин-орбитального взаимодействия между синглетным и триплетным состояниями в ряде комплексов существенно выше, чем между синглетным и квинтетным. В 2009 г. опубликована работа [55], в которой с использованием фемтосекундной лазерной накачки и XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) спектроскопии трис-дипиридинового комплекса Fe(II) впервые было экспериментально зафиксировано триплетное

состояние при изучении LIESST-эффекта. Установлено, что временная шкала релаксации триплетного состояния соответствует периоду колебаний связи Fe–N.

Изучение влияния света на системы со спин-кроссовером привело к открытию таких эффектов, как наведенный светом температурный гистерезис (Light-Induced Thermal-Hysteresis, LITH), заключающийся в генерации гистерезиса в кривых спиновых переходов, наблюдаемых после LIESST и последующего облучения светом [50], наведенный светом направляемый лигандом спиновый обмен (Ligand-Driven-Light-Induced Spin Change, LD-LISC), характеризующийся изменением спинового состояния комплекса только в одной (цис- либо транс-) фотоиницированной форме [56] и ряда других [57–58].

Переключение магнитных свойств молекул при помощи света имеет неоспоримые преимущества перед другими способами (температура, давление) физического воздействия на структуры с переключаемыми свойствами. Комплексы Fe(II), способные демонстрировать LIESST-эффект, являются перспективными системами для создания молекулярной памяти. Как было показано выше, принципиальным отличием рассматриваемого эффекта от термического SCO является запрещенность в фотохимических условиях перехода между синглетной и квинтетной ППЭ. При LIESST-эффекте в результате облучения светом система переходит из низкоспинового, через промежуточное триплетное, в метастабильное высокоспиновое состояние. Несмотря на схожесть SCO и LIESST-эффектов, приводящих к изменению спинового состояния комплекса, экспериментальные данные свидетельствуют, что наличие в комплексе спин-кроссовера не всегда сопровождается проявлением в нем LIESST-эффекта. Для установления причин такого различия нами были изучены спин-запрещенные внутримолекулярные перегруппировки комплексов железа с дипиридилем, в котором LIESST-эффект наблюдается, и оксазолом, в котором он отсутствует [47].

Расчет комплекса Fe(II) с дипиридилем показал (рис. 10), что структура **12**, отвечающая минимуму на триплетной ППЭ, дестабилизирована относительно **3** на 12,9 ккал/моль и характеризуется симметрией C_1 , а длины связей Fe–N в ней имеют промежуточное значение между соответствующими параметрами на синглетной и квинтетной ППЭ. Следует отметить, что точки МЕСР **11** и **13**, локализованные между синглетной

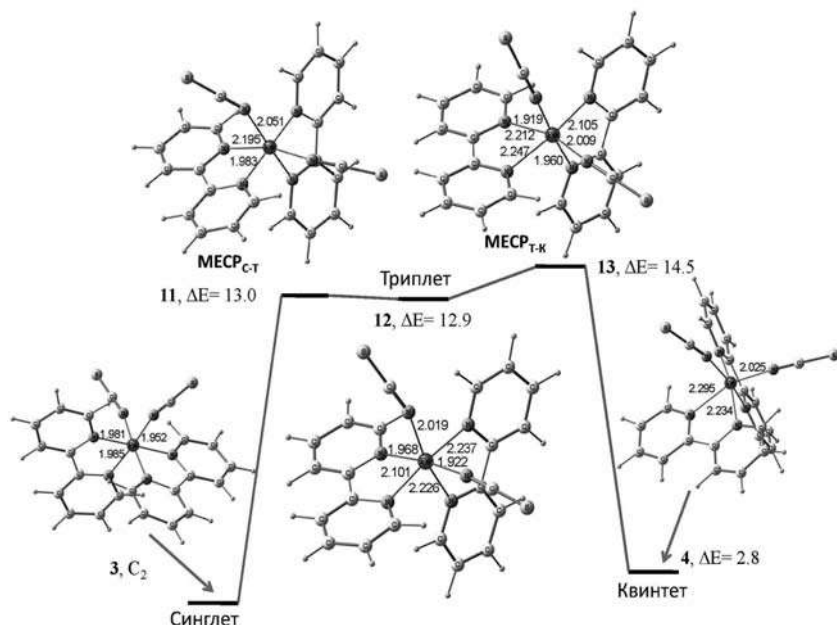


Рис. 10. Относительные энергии и геометрические параметры комплекса Fe(II) с дипиридилем, вычисленные для основного синглетного состояния **3**, промежуточного триплетного состояния **11** и метастабильного квинтетного состояния **4**. Структура **11** является точкой МЕСР между синглетной и триплетной ППЭ, а структура **13** – между триплетной и квинтетной ППЭ. Расчеты выполнены методом B3LYP*/6-311 + +G(d,p)

и триплетной, а также между триплетной и квинтетной ППЭ соответственно, имеют энергию, близкую к триплетному состоянию. Структуры **11** и **13** имеют симметрию C_1 и длины Fe–N связей, не превышающие значения для высокоспиновой структуры **4**.

Рассмотрение комплекса железа с оксазолом (рис. 11) позволило установить, что триплетное состояние **15** и точки МЕСР **14** и **16** расположены на 13–14 ккал/моль выше по энергии, чем низкоспиновая структура **5**. В отличие от комплекса с дипиридилем, спин-запрещенная перегруппировка в комплексе с оксазолом сопровождается увеличением

двух длин связей Fe–N на 0,1 Å в триплетной структуре **15** и в точке МЕСР **14** между синглетной и триплетной ППЭ по сравнению с высокоспиновой формой комплекса **6**.

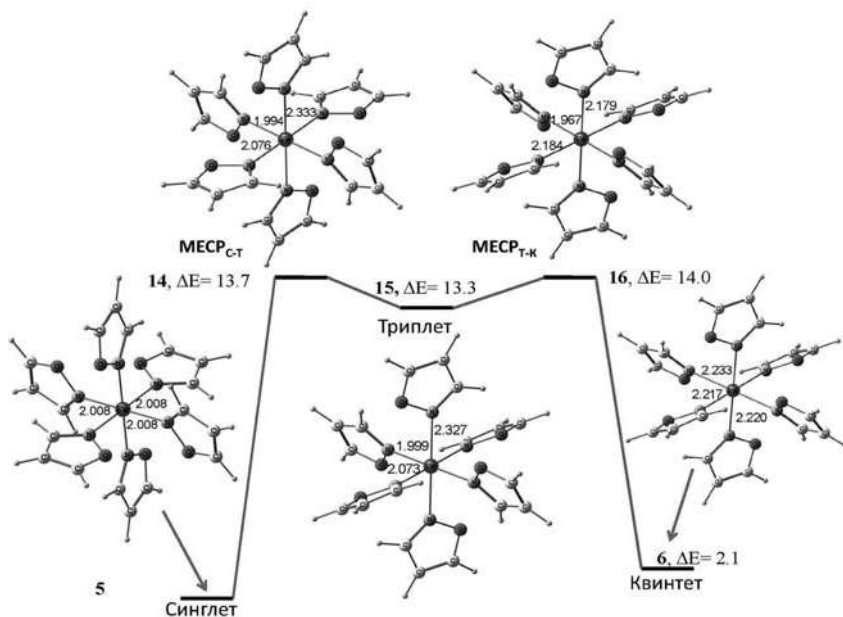


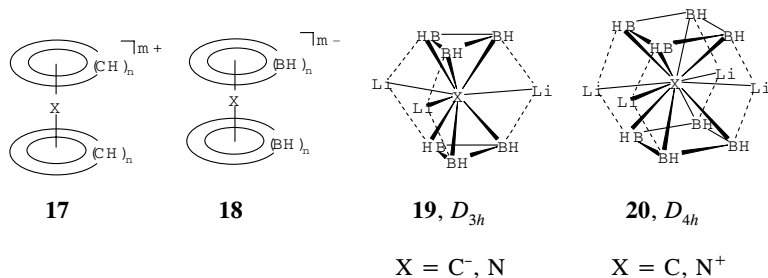
Рис. 11. Относительные энергии и геометрические параметры комплекса Fe(II) с оксазолом, вычисленные для основного синглетного состояния **5**, промежуточного триплетного состояния **15** и метастабильного квинтетного состояния **6**. Структура **14** является точкой МЕСР между синглетной и триплетной ППЭ, а структура **16** – между триплетной и квинтетной ППЭ. Расчеты выполнены методом B3LYP*/6-311++G(d, p)

Следовательно, LIESST-эффект в этом комплексе должен сопровождаться увеличением размера кристалла при низких температурах, необходимых для протекания спин-кроссовера, что представляется маловероятным. Очевидно, что удлинение связей Fe–N в триплетном состоянии является одной из причин отсутствия рассматриваемого эффекта в комплексе Fe(II) с оксазолом.

3. Неклассические структуры органических и элементоорганических соединений

Поиск и изучение соединений с необычной молекулярной структурой и природой связывания является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений химических исследований [1, 59]. Соединения с нестандартной архитектурой, как правило, обладают и необычными физико-химическими свойствами, что делает их перспективными объектами в сфере дизайна материалов нового поколения, обладающих уникальными характеристиками.

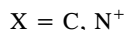
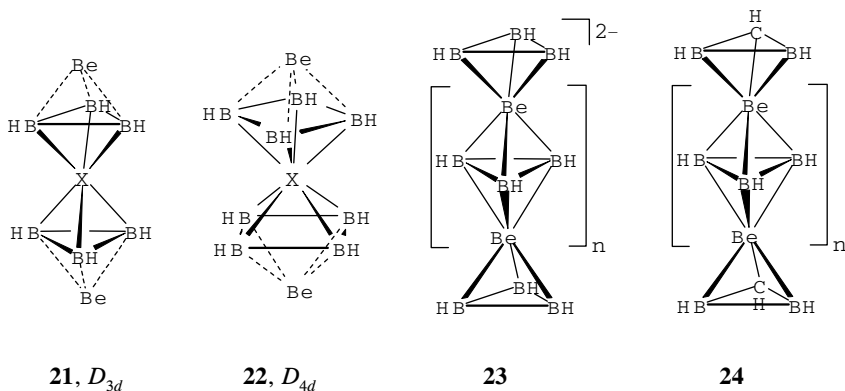
Сэндвичевые соединения. Одним из интереснейших типов молекул с интригующей структурой являются сэндвичевые соединения, в которых центральный атом заключен между двумя циклическими фрагментами, формируя многоцентровые связи с каждым из них. В отличие от достаточно широко изученных производных переходных металлов, возможность формирования сэндвичевых соединений непереходных элементов долгое время представлялась весьма проблематичной.



Продуктивный подход к стабилизации сэндвичевых производных непереходных элементов предложен В. И. Минкиным с соавторами [60–62] и основан на замещении углеродных центров в карбоценах **17** атомами бора и дополнительной стабилизации образующихся анионных систем противоионами. Так, неустойчивые вследствие влияния электростатических факторов производные **17** и **18** непереходных элементов (C, N и т. д.) стабилизируются при переходе к соединениям типа **19** и **20**, включающим противоионы лития [60–63]. Стабилизирующая роль противоионов обусловлена как эффектом компенсации избыточного за-

ряда (электронная стабилизация), так и фактором повышения жесткости молекулярной структуры за счет формирования внешнего каркаса связей $\text{Li} \cdots \text{B}$ (стерическая стабилизация).

Альтернативным вариантом стабилизации сэндвичевых структур непереходных элементов с бороводородными базальными циклами является подход, основанный на введении противоионов только в апикальные положения (структуры **21**, **22**) [64]. Роль противоионов бериллия в стабилизации подобных структур связана как с делокализацией заряда, так и с эффектом сближения базальных циклов, улучшающего взаимодействие с центральным атомом. Стабилизация многопалубных сэндвичевых производных **23** обеспечивается формированием ароматических базальных циклов и замкнутой электронной оболочки центральных атомов [64]. Компенсация отрицательного заряда производных **23** может быть обеспечена замещением атомов бора в базальных циклах атомами углерода, что приводит к формированию серии устойчивых многопалубных сэндвичевых соединений **24**. Увеличение длины цепи при формировании карборановых производных **24** сопровождается прогрессивным понижением энергетической щели между граничными орбиталями, что может открывать перспективы для конструирования проводящих полимерных материалов на основе этих структурных блоков [64].

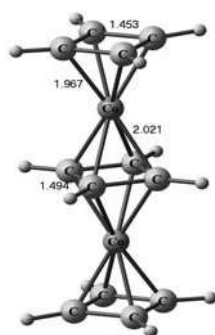


Развитие подходов к формированию многопалубных сэндвичевых производных является и одним из перспективных направлений химии переходных металлов. Интерес к подобным системам обусловлен возможностями получения материалов с уникальными свойствами [65–68], например молекулярных магнитов. Теоретический интерес представляет также выявление условий электронной устойчивости многопалубных сэндвичевых структур [67–69]. Так, полученный на основании молекулярно-орбитального анализа вывод [69] о возможной устойчивости 30-электронных трехпалубных соединений был подтвержден экспериментальным обнаружением ряда таких систем [70–71].

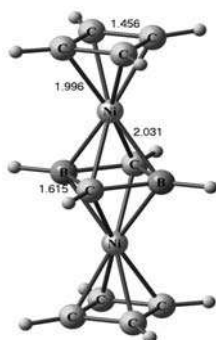
С использованием расчетов методом B3LYP/6–311G(df,p) нами рассмотрены условия стерической и электронной стабилизации многопалубных сэндвичевых соединений переходных металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Как показали наши исследования, принципиальным условием стабилизации многослойных сэндвичевых структур является формирование замкнутой электронной оболочки металла и ароматических циклополиеновых циклов. Выполнение этого условия обеспечивает возможность стабилизации трехпалубных сэндвичевых соединений с углеводородными (например **25** и **26**) и бороводородными (например **27** и **28**) четырехчленными базальными циклами. Интересной особенностью бороводородных производных **27** и **28** является регибридизация атомов бора базальных циклов, обуславливающая их π -донорный характер. Данный класс соединений может быть значительно расширен путем формирования других нейтральных и заряженных сэндвичевых систем посредством варьирования центрального атома и атомов базальных циклов при сохранении принципов электронной устойчивости.

Аналогичным образом могут быть сформированы трехпалубные сэндвичевые системы с пяти- (например **29**) и шестичленными (например **30**) базальными циклами. В многопалубных сэндвичевых производных возможна стабилизация несуществующих в свободном состоянии плоских *нидо*-конформаций бороводородных циклов (например система **31**).

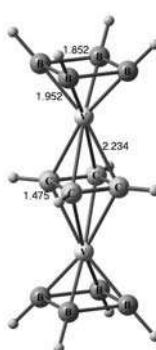
«Электронодефицитные» бороводородные циклы в соединениях типа **31** выполняют роль ароматических π -донорных полигапто-лигандов, обеспечивающих формирование замкнутой электронной оболочки метал-



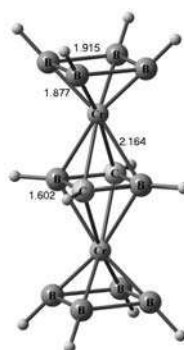
25, D_{4h}



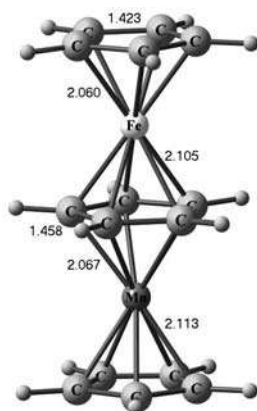
26, D_{4h}



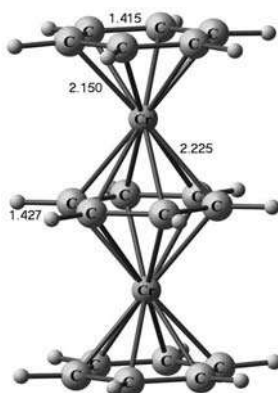
27, D_{4h}



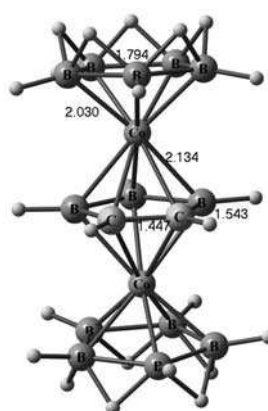
28, D_{2h}



29, C_5

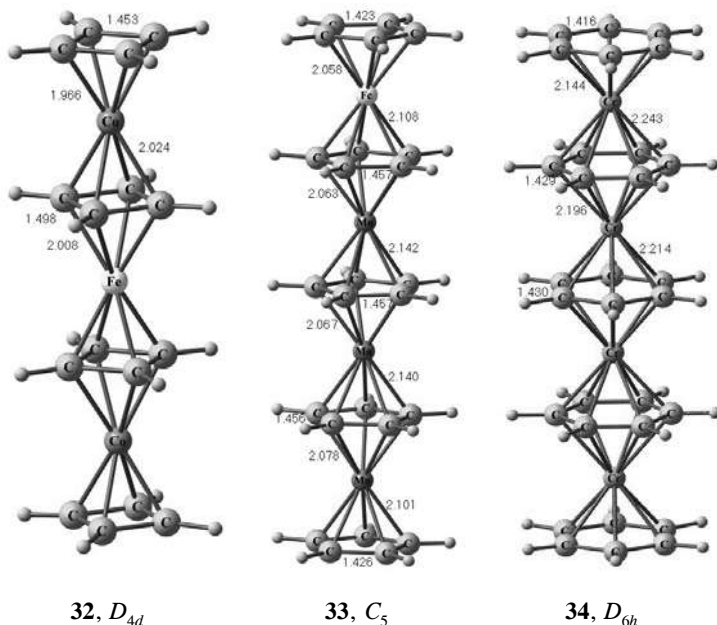


30, D_{6h}



31, C_2

ла. Комплексы, сформированные на основе неклассических плоских конформаций бороводородов, термодинамически более устойчивы по сравнению с комплексами, содержащими неплоские борные циклы, что обусловлено эффектами ароматической стабилизации. Мостиковые атомы водорода в подобных системах могут выполнять функции регуля-



торов заряда, обеспечивая возможность формирования обширной серии новых сэндвичевых производных переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Изучение подобных соединений (металлоборанов), обеспечивающих взаимосвязь между химией бороводородов, металлоорганической и координационной химией, открывает широкие перспективы для обнаружения принципиально новых соединений с необычной структурой и свойствами [72,73].

В рассмотренных выше системах возможно увеличение длины цепи с сохранением устойчивости (например соединения **32–34**). Удлинение цепи сопровождается упрочнением связывания между металлом и базальными циклами в центральной части сэндвича и ослаблением связывания в терминальных частях. Устойчивость многопалубных сэндвичевых производных определяется природой металла и атомов базальных циклов, а также эффективностью делокализации заряда внутри цепи. Во всех рассмотренных соединениях возможны процессы

низкобарьерного (< 10 ккал/моль) вращения нескольких базальных циклов.

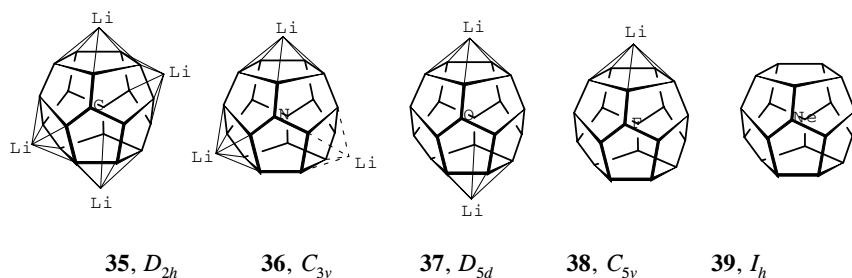
Таким образом, нами обнаружены новые семейства многопалубных сэндвичевых производных переходных металлов, важнейшей характеристикой которых является возможность разнообразных структурных модификаций, позволяющих варьировать электронные и геометрические характеристики без нарушения устойчивости. *Однако здесь остается нерешенной проблема электронного счета, подобного правилу 18-электронов для металлоценовых систем, регулирующего устойчивость многопалубных систем и позволяющего предсказывать новые устойчивые многопалубные металлоорганические системы.* Дальнейшее исследование этих соединений может служить основой для развития подходов направленного дизайна полимерных соединений с заданными физико-химическими свойствами.

4. Эндоэдральные комплексы с гиперкоординированными центрами

Изучение координационных возможностей элементов главной группы является одним из центральных вопросов современных теоретических и экспериментальных исследований [59, 60]. Наряду с изучением природы гиперкоординации и поиском новых структурных мотивов, обеспечивающих формирование гиперкоординированных центров, важной проблемой химии гиперкоординационных соединений является определение максимально возможного количества лигандов, способных взаимодействовать с тем или иным атомом посредством многоцентрового связывания. Большой интерес в этом отношении представляют соединения со структурой эндоэдральных кластеров, характеризующиеся широкими возможностями практического применения в качестве контрастных агентов для магнитной томографии, полупроводников и ферромагнетиков [74]. На основе высокосимметричных полиэдрических систем с жестким структурным каркасом могут быть сконструированы новые типы неклассических структур, включающих гиперкоординированные центры [75–77]. При выполнении электронных требований (формирование замкнутой 8-электронной оболочки гипер-

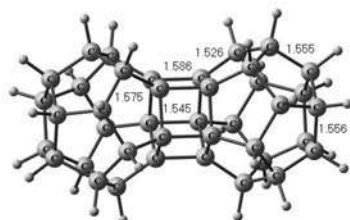
координированного атома) и благоприятных структурных условиях, способствующих необходимой ориентации взаимодействующих орбиталей эндоэдрального центра и молекулярного остова, жесткий каркас обеспечивает стабилизацию самых разнообразных неклассических систем [75–78]. Другим важным вопросом является вопрос конструирования полимерных соединений на основе мономеров с неклассической структурой и выявление перспектив их практического использования для создания новых материалов с необычными физико-химическими свойствами [79–82].

В исследованных нами ранее [76, 77] комплексах додекаэдрана **35–39** формирование замкнутой электронной оболочки обеспечивает стабилизацию структур с двадцатикординированным центральным атомом – элементом второго периода (C, N, O, F, Ne), взаимодействующим со всеми атомами углерода молекулярного каркаса. Важным фактором устойчивости систем **35–38** является присутствие противоионов лития, обеспечивающих компенсацию отрицательного заряда и делокализацию электронной плотности.

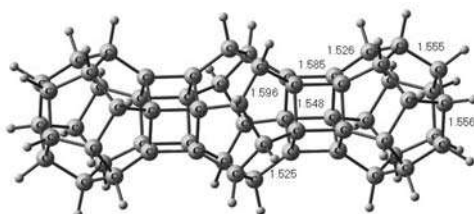


В продолжение этих исследований при помощи расчетов методом V3LYP/6–311G(d,p) нами изучены возможности формирования одновременно нескольких гиперкоординированных центров (F и Ne) в полимерных системах, сконструированных на основе додекаэдрановых структурных блоков.

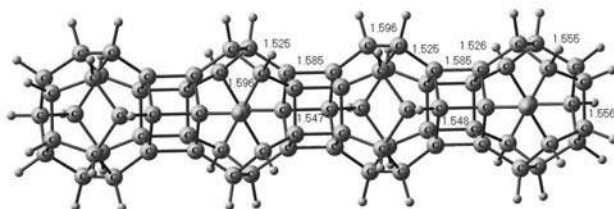
Как показали результаты расчетов, димерные (**40**), тримерные (**41**) и тетрамерные (**42**) системы, включающие фрагменты додекаэдрана и пентапризмана, объединенные пятичленными гранями, отвечают энергетическим минимумам ($\lambda=0$) на ППЭ.



40, D_{5h}

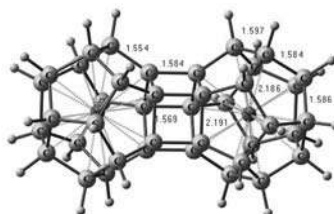


41, D_{5d}

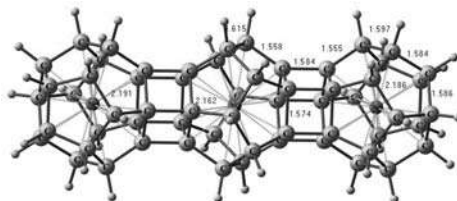


42, D_{5h}

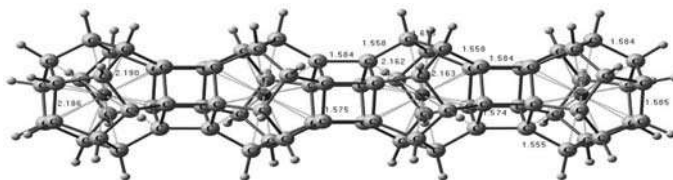
Увеличение числа сшитых блоков приводит к повышению стерического напряжения и понижению кинетической устойчивости систем **40–42** по сравнению с молекулами додекаэдрана и пентапризмана. Понижение устойчивости «сшитых» систем сопровождается уменьшением энергетической щели между граничными орбиталями по сравнению с родоначальной молекулой. Вместе с тем относительно высокие рассчитанные значения первых колебательных частот свидетельствуют о достаточной для экспериментального обнаружения кинетической устойчивости систем **40–42**.



43, D_{5h}

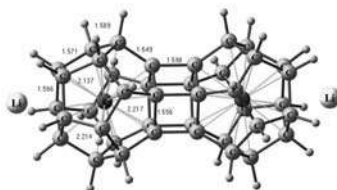


44, D_{5d}

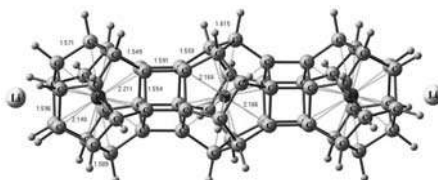


45, D_{5h}

Подобно комплексам **38** и **39** с мономером додекаэдрана, на основе соединений **40–42** могут быть сформированы эндоэдральные комплексы **43–47**, включающие один, два и более гиперкоординированных центра. Устойчивость рассмотренных комплексов обеспечивается взаимодействием заполненных р-орбиталей центрального атома с вакантными σ^* -орбиталями связей СН молекулярного каркаса и формированием замкнутой 8-электронной оболочки эндоэдрального центра. В случае фторсодержащих производных **46**, **47** дополнительная стабилизация обеспечивается присутствием противоиона лития. Расчеты указывают на возможность формирования смешанных комплексов (например **47**), включающих эндоэдральные атомы фтора и неона. Рассчитанные длины связей центрального атома с атомами каркаса превышают стандартные значения одинарных связей, однако анализ методами AIM и NBO указывает на химическое связывание и формирование гиперкоординированных эндоэдральных центров.



46, D_{5h}

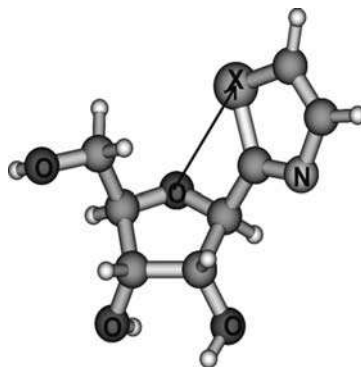
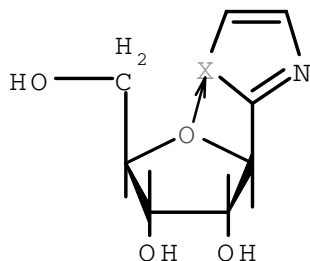


47, D_{5d}

Таким образом, проведенные расчеты указывают на существование устойчивых цепочечных производных додекаэдра, включающих два и более гиперкоординированных эндоэдральных центра, устойчивость которых обеспечивается формированием 8-электронной оболочки гиперкоординированного атома. Факторы стабилизации простейших неклассических систем сохраняются и на уровне более сложных полимолекулярных агрегатов, где, в свою очередь, можно ожидать получения новых неожиданных результатов.

5. Гипервалентные взаимодействия

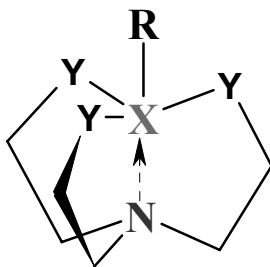
В последние годы большой интерес вызывают системы, в которых реализуются вторичные, так называемые, гипервалентные связи, образующиеся при сближении двух электроноизбыточных атомов элементов V–VII групп. На сегодняшний день обнаружено много таких соединений и, как правило, все они проявляют необычные физико-химические и биологические свойства, обусловленные именно гипервалентным взаимодействием. Так, например, гипервалентный O...X контакт фиксирует необходимую для связывания с целевыми энзимами структуру тиазольных и селеназольных нуклеозидов **48** [83].



48, X=S, Se

В. И. Минкиным [83] предложена орбитальная картина объяснения стабилизации гипервалентных систем. Эффекты стабилизации объясняются сближением энергетических уровней орбиталей, участвующих в определяющем энергетике вторичной связи донорно-акцепторном $n_D \rightarrow \sigma^*_{X-R}$ взаимодействии. В формировании гипервалентных связей $D \cdots X$ принимают участие орбитали того же типа, что и образующие $3s-4e$ -связи в гипервалентных структурах типа PF_5 , I_3^- и других, а главным компонентом связывания является взаимодействие несвязывающей n -орбитали (неподеленная электронная пара НЭП) донора (D) и разрыхляющей σ^* -орбитали связи $X-R$. Подтверждением такого описания орбитальной природы гипервалентного взаимодействия служит рост $X-R$ расстояния при образовании в молекулярной системе гипервалентного $D \cdots X-R$ контакта.

Из вышесказанного следует, что необходимым условием реализации аттрактивного контакта является сближение взаимодействующих молекулярных центров в конформации, ориентирующей неподеленную электронную пару (НЭП) донора в направлении акцептора XR . При этом наибольшее сближение взаимодействующих молекулярных центров можно ожидать для 1-5 взаимодействия [84].



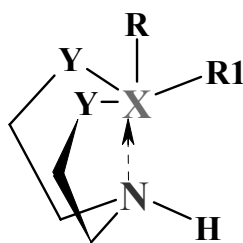
49

$X = Si, Ge, Sn, Ti$; $Y = CR_2, NR, O, S$; $R = H, F, Cl, Br, I, OR, SR, NR_2, Alk, Ar$

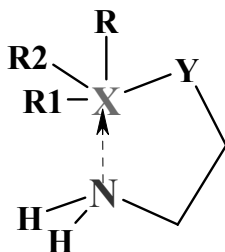
Одной из наиболее известных и изученных систем такого рода являются атраны **49**, первые представители которых силатраны **49** ($X = Si$) были обнаружены еще в 1961 г. На сегодняшний день известны атраны всех элементов IV группы [84–95].

Атраны отличаются необычно сильным внутримолекулярным $X\cdots N$ взаимодействием, которое проявляется в виде необычных физико-химических и биологических свойств [90–96] и, таким образом, служит ключом к их пониманию. Примерные оценки энергии $X\cdots N$ контакта в атранах существуют только для $Si\cdots N$ взаимодействия и дают величину 13–22 ккал/моль [84]. Трудность прямого определения энергии аттрактивного взаимодействия $X\cdots N$ состоит в отсутствии для атрана **49** изомерной структуры сравнения, которая при полном наборе валентных связей и валентных углов характерных для молекулы атрана не включала бы $X\cdots N$ контакт.

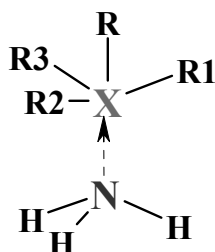
Наиболее полное исследование систем, пригодных для моделирования $X\cdots N$ взаимодействия в атранах, было предпринято для систем $HOSi(OCH_2CH_2)_{3-n}(OH)_nNH_{3-n}$ ($n=0-3$) в рамках полуэмпирического AM1 и *ab initio* HF/6–31G* методов [96]. Структурные характеристики всех исследованных случаев оказались близкими, что делает системы **50–52** ($n=0-2$) удобными моделями для изучения $X\cdots N$ взаимодействия для всего класса атранов.



50



51



52

К тому же циклические системы типа **50** были хорошо изучены экспериментально (РСА данные некоторых структур **50** приведены на рис. 12) [97–106].

Еще одним фактом, подтверждающим то, что системы **50** являются наиболее адекватными моделями атранов, является оценка энергии $Si\cdots N$ контакта в системе **53**, которая равна 19,7 ккал/моль [107] и хорошо согласуется с оценкой такой связи в силатране [84].

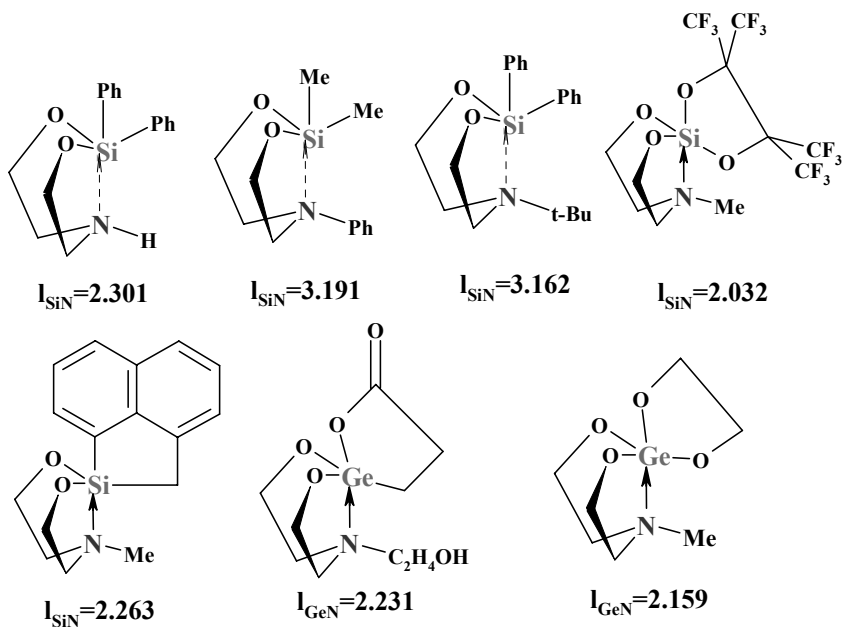
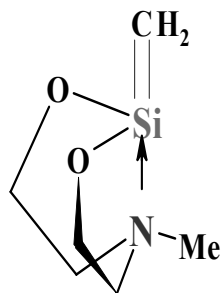
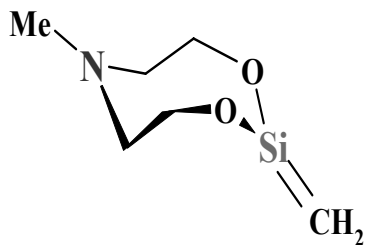


Рис. 12. Длины $\text{X}\cdots\text{N}$ контактов в некоторых системах **50** (данные PCA) [97–106]



53

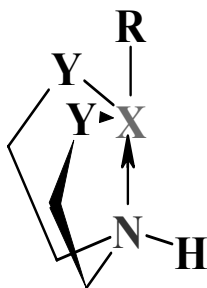


53a

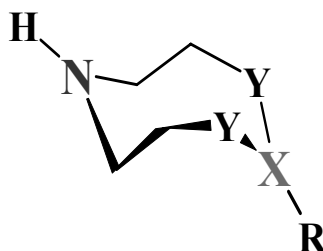
Энергию $N \cdots X$ взаимодействия можно оценить как разность полных энергий хелата **50** и его изомера **50a**. Для сравнения параметров вторичной связи в системах **49–53** с соответствующими стандартными значениями ковалентных связей обычно рассчитывается фактор ковалентности χ , вычисляемый по формуле

$$\chi = \frac{(R_X + R_N) - d_{XN}}{(R_X + R_N) - (r_X + r_N)},$$

где $(R_X + R_N)$ – сумма ван-дер-ваальсовых (ВдВ) радиусов X и Z ; $(r_X + r_N)$ – сумма их ковалентных радиусов, а d_{XN} – рассчитанное или найденное экспериментально $X \cdots Z$ расстояние.



50, C_s



50a, C_i

$X = CH, SiH, GeH, TiH, P; Y = CH_2, NH, O; R = H, F$

Согласно расчетам методом теории функционала плотности B3LYP/6-311+G** (DFT), все приведенные структуры **50** соответствуют энергетическим минимумам на ППЭ и, за исключением производных углерода, характеризуются наличием стабилизирующего эту структуру сильного $X \cdots N$ взаимодействия, основные характеристики которого приведены в таблице. Структуры наиболее важных соединений **50** представлены на рис. 13–15.

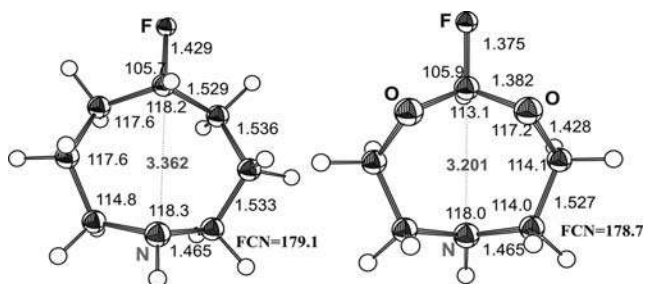


Рис. 13. Геометрические характеристики некоторых структур **50** ($X=C$), полученные методом DFT. Длины связей даны в ангстремах, валентные углы – в градусах

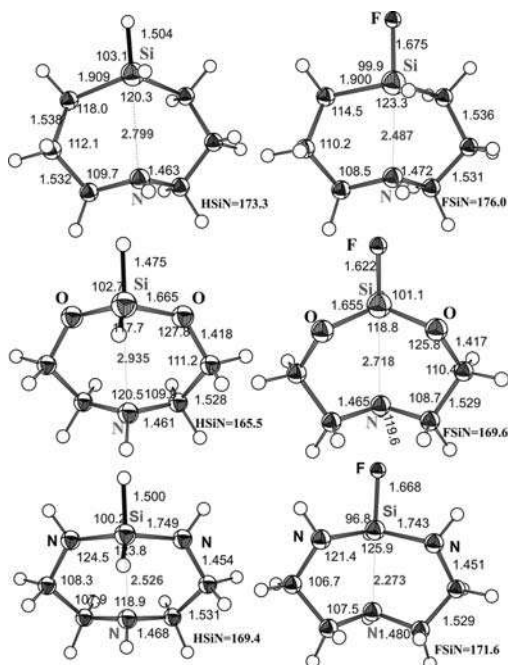


Рис. 14. Геометрические характеристики некоторых структур **50** ($X=Si$), полученные методом DFT. Длины связей даны в ангстремах, валентные углы – в градусах

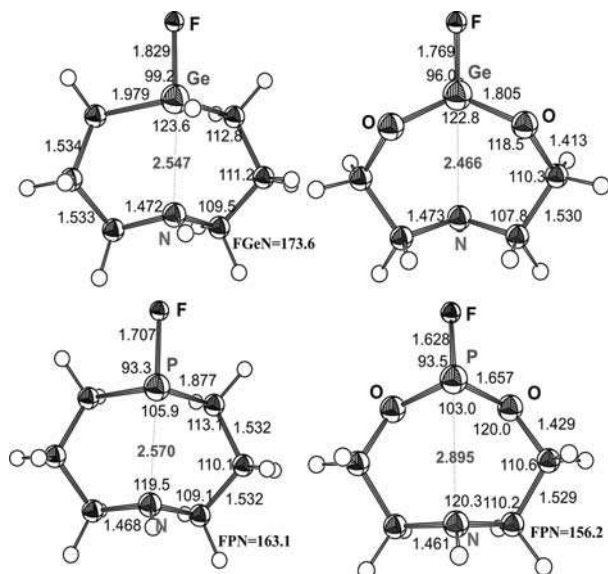


Рис. 15. Геометрические характеристики некоторых структур **50** (X=Ge,P), полученные методом DFT. Длины связей даны в ангстремах, валентные углы – в градусах

Рассчитанные расстояния $N \cdots X$ в хелатах **50** оказываются существенно короче аналогичных дистанций в квазициклах **51** [110] и максимально приближены к рассчитанным для молекул атранов **49** значений [108]. При этом $N \cdots X$ расстояния уменьшаются как в пределах группы (X=CH, SiH, GeH, TiH), так и в пределах периода (X=SiH, P). Таким образом, увеличение жесткости молекулярного каркаса при переходе от систем **49** к системам **50** способствует усилению $X \cdots N$ взаимодействия. Влияние лигандного окружения (заместителей Y и R) на параметры вторичного взаимодействия аналогично обнаруженному для квазициклов **51**. Так, наиболее сильное влияние на прочность вторичной связи $N \cdots X$ и ее фактор ковалентности (см. таблицу) оказывает, согласно расчетам, электроотрицательность (ЭО) аксиального заместителя R: при переходе от R=N к фторзамещенным системам наблюдается сильное ($\sim 0,4$ Å) укорочение межатомных $N \cdots X$ расстояний, приближая их к параметрам

Характеристики^a структур **50**, рассчитанные методом DFT

X	Y	R	l_{XN}	χ	ΔE	$E_{n_{\text{N}} \rightarrow \sigma_{\text{X-R}}^*}$
CH	CH ₂	H	3,469	0,00	1,04	0,0
CH	CH ₂	F	3,362	0,01	1,43	0,0
CH	O	H	3,443	0,00	-0,38	0,0
CH	O	F	3,201	0,10	-2,00	0,0
SiH	CH ₂	H	2,799	0,44	5,28	4,24
SiH	CH ₂	F	2,487	0,63	10,07	Bond ^c
SiH	O	H	2,935	0,36	2,99	1,64
SiH	O	F	2,718	0,49	2,91	3,56
SiH	NH	H	2,526	0,61	2,86	6,34
SiH	NH	F	2,273	0,76	5,53	14,81
GeH	CH ₂	H	2,902	0,42	4,82	3,96
GeH	CH ₂	F	2,547	0,63	10,96	Bond
GeH	O	H	2,748	0,51	4,37	3,39
GeH	O	F	2,466	0,68	7,15	10,03
GeH	NH	H	2,680	0,55	3,43	5,47
GeH	NH	F	2,380	0,73	8,24	Bond
P	CH ₂	H	2,993	0,27	2,90	3,00
P	CH ₂	F	2,570	0,53	8,16	11,11
P	O	H	3,141	0,18	1,39	1,11
P	O	F	2,895	0,33	0,08	2,89
TiH	CH ₂	H	2,330		19,35	Bond
TiH	CH ₂	F	2,335		22,18	Bond
TiH	O	H	2,353		- ^b	Bond
TiH	O	F	2,422		-	Bond

^a) l_{XN} – расстояние X...N (в Å); χ – его фактор ковалентности; ΔE – энергия стабилизация хелатов **50** относительно структур **50a** (в ккал/моль) (положительное значение соответствует стабилизации формы **50**); $E_{n_{\text{N}} \rightarrow \sigma_{\text{X-R}}^*}$ – энергия орбитального взаимодействия n_{N} (НЭП) и $\sigma_{\text{X-R}}^*$, рассчитанная в рамках схемы NBO (в ккал/моль); ^b) существует только хелатная форма. ^c) bond – NBO анализ показывает наличие ковалентной N...X связи.

обычных ковалентных связей. Влияние природы экваториального заместителя Y достаточно слабо для $R=H$; при переходе к $R=F$, длина $N\cdots X$ контакта сокращается в ряду $Y=O$, CH_2 , NH . Следует также отметить, что влияние R и Y на характеристики гипервалентного взаимодействия в циклах **50** оказывается менее выраженным, чем в более гибких системах **51**.

Исключением в ряду соединений **50** являются производные титана: взаимодействие $Ti\cdots N$ нечувствительно к природе лигандного окружения и сильно проявлено во всех рассмотренных системах. Так, для $Y=O$ обнаружена только хелатная структура **50**, а открытая система **50a** вообще не соответствует точке минимума на ППЭ.

Изменение устойчивости хелата **50** по отношению к изомерной системе **50a** показывает аналогичные тенденции. Влияние природы центра X на энергию стабилизации хелата заметно прослеживается как при движении в пределах периода, так и при движении вниз по подгруппе: при переходе от $X=SiH$ к $X=P$ энергия стабилизации уменьшается и возрастает в ряду $X=CH$, SiH , GeH . Увеличение ЭО центра R также приводит к возрастанию ΔE от 2–5 ккал/моль ($R=H$) до 3–11 ккал/моль ($R=F$). Влияние заместителя Y на энергию гипервалентного $X\cdots N$ взаимодействия выражено достаточно слабо: в ряду $Y=O$, NH , CH_2 наблюдается незначительное увеличение значений ΔE .

Как и в для систем **51**, тенденции упрочнения связей $RX\cdots N$ в соединениях **50** при уменьшении ЭО центра X и повышении ЭО заместителя R согласуются с усилением донорно-акцепторного взаимодействия $n_N \rightarrow \sigma_{XR}^*$ между НЭП азота и разрыхляющей орбиталью связи $X-R$ (см. таблицу), ориентированными вдоль направления связи $N\cdots XR$. В случае структур с $Y=O$ дестабилизирующее влияние на гипервалентное взаимодействие оказывают неподеленные электронные пары кислородного центра.

Из вышесказанного следует, что циклическая система **50**, сохраняя свою генетическую связь с квазициклическими **51** системами и комплексами **52**, является наиболее адекватной моделью атранов **50** и их производных.

Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 07-03-00223) и Американским фондом гражданских исследований и развития (CRDF grant RUC1-2889-RO-07).

Литература

1. *Minkin V. I., Minyaev R. M., Zhdanov Yu. A.* Nonclassical Structures of Organic Compounds (in Engl.) Mir, Moscow, 1987, 310 p.
2. *Minkin V. I., Simkin B. Ya., Minyaev R. M.* Quantum Chemistry of Organic Compounds. Mechanisms of Reactions. Springer-Verlag, Berlin, 1990, 270 p.
3. *Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.* Теория строения молекул. Ростов н/Д: Изд-во «Феникс», 1997. 558 с.
4. *Степанов Н. Ф.* Квантовая механика и квантовая химия. Мир, 2001, 519 с.
5. *Born M., Oppenheimer J. R.* Ann. Phys., **84**, 457 (1927).
6. *Sutcliffe B. T. J.* Mol. Struc. (Theochem), **341**, 217, (1995).
7. *Миняев Р. М.* Журнал структ. химии, **32**, 127 (1991).
8. *Миняев Р. М.* Успехи химии, **63**, 939, (1994).
9. *Wales D. J.* Energy Landscape, Cambridge University Press, 2001, 70 p.
10. *Berry R. S.* Chem. Rev., **93**, 2379, (1993).
11. *Mulliken R. S. J.* Chem. Phys., **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955);
Lowdin P.-O. Phys. Rev., **97**, 1474 (1955);
Foresman J. B., Frisch E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods (2nd ed.). Gaussian, Inc., Pittsburg, 1996, 302 p.
12. *Reed A. E., Curtiss L. A., and Weinhold F.* Chem. Rev. **88**, 899 (1988).
13. *Bader R. F. W.* Atoms in Molecules. A Quantum Theory. Oxford, Clarendon Press., 1994. 456 p.
14. *Mezey P. G.* Theor. Chim. Acta, **54**, 95 (1980); **58**, 309 (1981).
15. *Миняев Р. М.* Журнал структ. химии, **32**, 155 (1991).
16. *Elliott R., Compton R., Levis R., Matsika S. J.* Phys. Chem. A, **109**, 11304 (2005).
17. *Siebert R., Fleurat-Lessard P., Schinke R. J.* Chem. Phys., **116** (2002).
18. *Xie D., Guo H., Peterson A. K. J.* Chem. Phys., **112**, 8378 (2000).
19. *Pakiari A. H., Nazari F. J.* Mol. Struct. (THEOCHEM), **640**, 109 (2003).
20. *Minyaev R. M., Wales D. J., Chem. Phys. Lett.*, **218**, 413 (1994).
21. *Minyaev R. M., Lepin E. A., Mendeleev Commun.*, № 5, 189 (1997).
22. *Миняев Р. М., Стариков А. Г.* Журн. неорг. химии, **42**, 2078 (1997).
23. *Миняев Р. М., Лепин Е. А.* Журн. физич. химии, **72**, 81 (1998).
24. *Миняев Р. М., Стариков А. Г., Лепин Е. А.* Изв. РАН. Сер. хим., № 11, 2146 (1998).
25. *Ess D. H., Wheeler S. E., Iafe R. G., Xu L., Ölcum N. C., Houk K. N., Angew. Chem.*, **47**, 7592 (2008).
26. *Миняев Р. М., Гетманский И. В., Кван В.* Журн. физич. химии, **78**, 1 (2004).

27. Starikov A. G., Minyaev R. M., Minkin V. I. Chem. Phys. Lett., **459**, 27 (2008).
28. Гетманский И. В., Миняев Р. М., Нгеуен Б. Журн. физич. химии, 2009 (в печати).
29. Decurtins S., Gülich P., Köhler C. P., Spiering H., Hauser A. Chem. Phys. Lett., **105**, 1 (1984).
30. Boussekou A., Molnár G., Real J. A., Tanaka K. Coord. Chem. Rev., **251**, 1822 (2007).
31. Hayami S., Motokawa N., Shuto A., Moriyama R., Masuhara N., Inoue K., Maeda Y. Polyhedron, **26**, 2375 (2007).
32. Hauser A., Enachescu C., Daku M. L., Vargas A., Amstutz N. Coord. Chem. Rev. **250**, 1642 (2006).
33. Gülich P., Gaspar A. B., Garcia Y., Ksenofontov V. Comptes Rendus Chimie., **10**, 21 (2007).
34. Tanasa R., Stancu A., Létard J.-F., Codjovi E., Linares J., Varret F. Chem. Phys. Lett., 443, 435 (2007).
35. Topics in Current Chemistry. Spin Crossover in Transition Metal Compounds, I Volume (Editors: P. Gülich, H. A. Goodwin), 233, 304 (2004).
36. Topics in Current Chemistry. Spin Crossover in Transition Metal Compounds, Volume II, (Editors: P. Gülich, H. A. Goodwin), **234**, 268 (2004).
37. Spiering H., Kohlhaas T., Romstedt H., Hauser A., Bruns-Yilmaz C., Kusz J., Gutlich P., Coord. Chem. Rev., **190–192**, 629 (1999).
38. Vargas A., Zerara M., Krausz E., Hauser, Daku L. M. L. J. Chem. Theory Comput., **2**, 1342 (2006).
39. Tiwary S. K., Vasudevan S. Chem. Phys. Lett., **277**, 84 (1997).
40. Tiwary S. K., Vasudevan S. Inorg. Chem., **37**, 5239 (1998).
41. Sieber R., Decurtins S., Stoeckli-Evans H., Wilson C., Yufit D., Howard J. A. K., Capelli S. C., Hauser A. A., Chem. Eur. J., **6**, 361 (2000).
42. Zerara M., Hauser A. Chem. Phys. Chem., **5**, 395 (2004).
43. Reiher M. Inorg. Chem., 41, 6928 (2002).
44. Reiher M., Salomon O., Hess B. A., Theor. Chem. Acc., **107**, 48 (2001).
45. Salomon O., Reiher M., Hess B. A., J. Chem. Phys., **117**, 4729 (2002).
46. Becke A. D. J. Chem. Phys., **98**, 5648 (1993).
47. Halcrow M. A. Polyhedron, **26**, 3523 (2007).
48. Carver G., Tregenna-Piggott P. L. W., Barra A.-L., Neels A., Stride J. A. Inorg. Chem., **42**, 5771 (2003).
49. Decurtins S., Gülich P., Hasselbach K. M., Spiering H., Hauser A. Inorg. Chem., **24**, 2174 (1985).

50. Hauser A. Chem. Phys. Lett., **124**, 543 (1986).
51. Bhattacharjee A., Kusz J., Ksenofontov V., Sugiyarto K. H., Goodwin H. A., Gütlisch P., Chem. Phys. Lett., **431**, 72 (2006).
52. Létard J. F., Nguyen O., Soyer H., Mingotaud C., Delhaès P., Kahn O., Inorg. Chem., **38**, 3020 (1999).
53. Hayami S., Gu Z., Einaga Y., Kobayasi Y., Ishikawa Y., Yamada Y., Fujishima A., Sato O. Inorg. Chem., **40**, 3240 (2001).
54. Kondo M., Yoshizawa K. Chem. Phys. Lett., **72**, 519 (2003).
55. Bressler Ch., Milne C., Pham V.-T., Nahhas A. E., van der R. M. Veen, Gawelda W., Johnson S., Beaud P., Grolimund D., Kaiser M., Borca C. N., Ingold G., Abela R., Chergui M. Science, **323**, 489 (2009).
56. Roux C., Zarembowitch J., Gallois B., Granier T., Claude R. T. Inorg. Chem., **33**, 2273 (1994).
57. Renz F., Spiering H., Goodwin H. A., Gütlisch P. Hyperfine Interact., **126**, 155, (2000).
58. Sato O., Iyoda T., Fujishima A., Hashimoto K. Science, **272**, 704 (1996).
59. Минкин В. И., Миняев Р. М., Хоффманн Р. Успехи химии, **71**, 989 (2002).
60. Minkin V. I., Minyaev R. M. Mendelev Comm., **14**, 43 (2004).
61. Minyaev R. M., Minkin V. I., Gribanova T. N. Mendelev Comm., **14**, 96 (2004).
62. Minyaev R. M., Minkin V. I., Gribanova T. N., Starikov A. G. Heteroatom Chem., **17**, 464 (2006).
63. Миняев Р. М., Грибанова Т. Н. Изв. АН. Сер. хим., **54**, 527 (2005).
64. Грибанова Т. Н., Миняев Р. М., Минкин В. И. Доклады АН, **424**, 43 (2009).
65. Nagao S., Kato A., Nakajima A., Kaya K. J. Am. Chem. Soc., **122**, 4221 (2000).
66. Miyajima K., Nakajima A., Yabushita S., Knickelbein M. B., Kaya K. J. Am. Chem. Soc., **126**, 13202 (2004).
67. Grimes R. N. Chem. Rev., **92**, 251 (1992).
68. Grimes R. N. Appl. Organometallic Chem., **10**, 209 (1996).
69. Lauher J. W., Elian M., Surnrnerville R. H., Hoffmann R. J. Am. Chem. Soc., **98**, 3219 (1976).
70. Kudinov A. R., Rybinskaya M. I., Struchkov Yu .T., Yanovsky A. I., , P. V Petrovskii J. Organomet. Chem., **336**, 187 (1987).
71. Lumme P. O., Turpeinen U., Kudinov A. R., Rybinskaya M. I., Acta Cryst., **C46**, 410 (1990).
72. Greenwood N. N., Savory C. G., Grimes R. N., Sneddon L. G., Davison A., Wreford S. S. J. Chem. Soc., Chem. Commun., **17**, 718, (1974).

73. *Greenwood N. N.* Coord. Chem. Rev., **226**, 61, (2002).
74. *Moran D., Woodcock H. L., Chen Z., Schaefer H. F. III, Schleyer P. v. R., J.* Am. Chem. Soc., **125**, 11442 (2003).
75. *Миняев Р. М., Грибанова Т. Н., Стариков А. Г., Гапуренко О. А., Минкин В. И.* Доклады АН, **404**, 632 (2005).
76. *Миняев Р. М., Минкин В. И., Грибанова Т. Н., Стариков А. Г., Гапуренко О. А.* Доклады АН, **407**, 626 (2006).
77. *Гапуренко О. А., Грибанова Т. Н., Миняев Р. М., Минкин В. И.* Изв. АН. Сер. хим., **54**, 824 (2007).
78. *Minyaev R. M., Minkin V. I., Gribanova T. N., Starikov A. G.* Mendeleev Commun., **14**, 47 (2004).
79. *Pancharatna P. D., Mendez-Rojas M. A., Merino G., Vela A., Hoffmann R. J.* Am. Chem. Soc., **126**, 15309 (2004).
80. *Yang L., Ding Y., Sun C. J.* Am. Chem. Soc., **129**, 1900 (2007).
81. *Zhang C., Sun W., Cao Z. J.* Am. Chem. Soc., **130**, 5638 (2008).
82. *Миняев Р. М., Стариков А. Г., Авакян В. Е., Грибанова Т. Н., Минкин В. И.* Доклады АН, **419**, 631 (2008).
83. *Минкин В. И.* Российский хим. журнал (ЖРХО им. Д. И. Менделеева), **43**, 1, 10 (1999).
84. *Воронков М. Г.* Изв. АН. Сер. хим., 12, 2664 (1991).
85. *Kolb U., Drager M., Dargatz M., Jurkschat K.* Organometallics, **14**, 6, 2827 (1995).
86. *Coll J. C., Crist DeLanson R., Maria del Carmen Barrio, Leonard N. J. J.* Am. Chem. Soc., **94**, 20, 7092 (1972).
87. *Лукевиц Э., Игнатович Л. М.* Химия гетероциклических соединений, 6, 725 (1992).
88. *Белоголова Е. Ф.* Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск (2002).
89. *Rioux F., Schmidt M. W., Gordon M. S.* Organometallics, **16**, 2, 158 (1997).
90. *Satge J., Rima G., Fatome M., Sentenac-Roumanou H., Lion C.* Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther., 24, 48 (1989).
91. *Patai S., Rappoport Z.* The Chemistry of organic Silicon Compounds, Wiley-Interscience, New York (1989).
92. *Lukevics E., Ignatovich L., Shul'ga T., Mitchenko O., Beliaikov S. J.* Organomet. Chem., **659**, 1, 165 (2002).
93. *Kim Y., Hong E., Lee M. H., Kim J., Han Y., Do Y.* Organometallics, **18**, 1, 36 (1999).
94. *Bonchio M., Licini G., Modena G., Bortolini O., Moro S., Nugent W. A. J.* Am. Chem. Soc., **121**, 26, 6258 (1999).
95. *Kim Y., Verkade J. G.* Organometallics, **21**, 12, 2395 (2002).

96. Gordon M. S., Carroll M. T., Jensen J. H. *Organometallics*, **10**, 8, 2657 (1991).
97. Holmes R. R. *Chem. Rev.*, **96**, 3, 927 (1996).
98. Chuit C., Corriu R. J. P., Reye C., Collin Young, J. *Chem. Rev.*, **93**, 4, 1371 (1993).
99. Соколова Ю. А., Дьяченко О. А., Атовмян Л. О., Эйсмонт М. Ю., Родин О. Г., Травень В. Ф., Степанов Б. И. *Журн. структурной химии*, **22**, 6, 158 (1981).
100. Merkado R.-M. L., Chandrasekaran A., Day R. O., Holmes R. R. *Organometallics*, **18**, 5, 906 (1999).
101. Merkado R.-M. L., Chandrasekaran A., Day R. O., Holmes R. R. *Organometallics*, **18**, 9, 1686 (1999).
102. Дьяченко О. А., Атовмян Л. О. *Журн. структурной химии*, **24**, 5, 144 (1983).
103. Гуркова С. И., Гусев А. И., Алексеев Н. В., Гар Т. К., Домброва О. А. *Журн. структурной химии*, **26**, 5, 185 (1985).
104. Гуркова С. И., Гусев А. И., Алексеев Н. В., Гар Т. К., Викторов Н. А. *Журн. структурной химии*, **31**, 5, 158 (1990).
105. Кемме А. А., Блейделис Я. Я., Уртане И. П., Зелчан Г. И., Лукевиц Э. *Журн. структурной химии*, **25**, 1, 165 (1984).
106. Гуркова С. И., Гусев А. И., Алексеев Н. В., Гар Т. К., Хромова Н. Ю., Викторов Н. А. *Журн. структурной химии*, **25**, 3, 135 (1984).
107. Avakyan V. G., Gusel'nikov L. E., Pestunovich V. A., Bagaturyants A. A., Auner N., *Organometallics*, **18**, 23, 4692 (1999).
108. Милов А. А., Миняев Р. М., Минкин В. И. *Журн. органической химии*, **39**, 3, 372 (2003).
109. Милов А. А., Миняев Р. М., Минкин В. И. *Журн. неорганической химии*, **5** (2004).
110. Милов А. А., Миняев Р. М., Минкин В. И., *Журн. органической химии*, **40**, 2, 289 (2004).

В. В. Межеричкий

профессор, НИИФОХ ЮФУ

ПЕРИ-ЗАМЕЩЕННЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ И ПЕРИ-АННЕЛИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ – НОВЫЕ ОБЪЕКТЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Введение

Также как *орто*-замещенные карбонильные производные бензольного ряда 1 играют важную роль в синтезе *орто*-аннелированных гетероциклов 3, так и ароматические *перид*-замещенные альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты 5 выступают в качестве универсальных предшественников *перид*-аннелированных гетероциклических систем 7 [1–3]. Вместе с тем *перид*-замещенные карбонильные соединения являются уникальными моделями для изучения так называемых [4, 5] «*перид*-эффектов» (водородные связи, электрофил-нуклеофильные взаимодействия, кольчаточная таутомерия и др., существующие между *перид*-расположенными заместителями) [2–13]. Простейшими «*перид*-представителями» указанного типа, построенными на ароматическом ядре, являются производные нафталина 5, 7. В *перид*-положении к карбонильной группе могут находиться различные заместители, однако мы ограничимся рассмотрением лишь *перид*-гидрокси- и *перид*-аминонафтоильных соединений 5 ($X = O, NR$) и получаемых из них *перид*-аннелированных гетероциклических систем (7) (рис. 1).

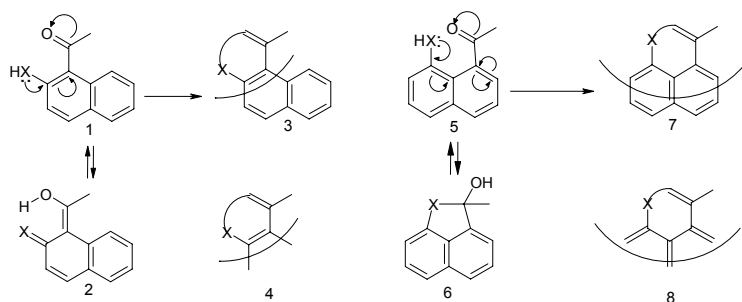


Рис. 1

Чем *орто*-замещение отличается от *пери*-замещения? Дело в том, что гидрокси- или аминогруппа, соседствующие с карбонильной группой в *пери*-положениях, отличаются от таких же функциональных заместителей, расположенных в *орто*-положениях ароматического ядра, разнонаправленным действием друг на друга через ароматическую π -систему. Иными словами, заместители в *орто*-положениях имеют совпадающую ориентацию **1**, а в *пери*-положениях прямо противоположную **5**. По направлению взаимных электронных влияний друг на друга *пери*-замещенные схожи с *мета*-замещенными карбонильными соединениями. Эта особенность строения *пери*-замещенных соединений лишает их возможности участия в таких фундаментальных для ароматических систем превращениях, как бензоидно-хиноидная таутомерия (**1**→**2**), электроциклические реакции циклоприсоединения, процессы хелатирования металлов и др. Вместо бензоидной-хиноидной таутомерии у *пери*-замещенных возможна кольчато-цепная таутомерия (**5**→**6**).

Чем *орто*-аннелирование отличается от *пери*-аннелирования? Особенность *орто*-аннелирования состоит в том, что родоначальный моногетероцикл **4** в качестве структурного элемента включен в конденсированную систему **3** с сохранением своей электронной структуры и формально может быть вычленен из нее без изменения пространственного и электронного строения. Более того, *орто*-аннелированные гетероциклические соединения в значительной мере сохраняют такие фундаментальные характеристики моногетероциклических предшествен-

ников, как π -избыточность и π -дефицитность, определяемые характером гибридизации гетероатома.

Специфика *пери*-аннелирования заключается в отсутствии такого структурного элемента, который можно было бы определить как родоначальный моnogетероцикл. Поэтому минимальной структурной единицей является трициклическое ядро с общим для трех колец углеродным атомом **7**. Под моnogетероциклами подразумеваются гетероциклические соединения с замкнутой эндо- π -системой. В этой связи формально выделенный структурный фрагмент **8** не может считаться таковым.

1. Синтез *пери*-замещенных карбонильных соединений

Поскольку *пери*-гидроксизамещенные альдегиды и кетоны являются ключевыми исходными веществами в синтезе *пери*-аннелированных гетероциклов, нами были разработаны способы построения *пери*-гидроксикарбонильной группировки, основанные на формилировании или ацилировании производных 1,5-нафталиндиола **9a,b** с последующим расщеплением *пери*-R-оксигруппы у образующихся продуктов реакции (10→11) [14–20].

Этим путем, исходя из 1,5-диметоксинафталина **9a** или 1-ацилокси-5-метоксинафталина **9b** получены соответствующие *пери*-метокси- или *пери*-ацилоксизамещенные нафталальдегиды алкил- и арилкетоны **10a,b**. Деметилирование соединений **10a** осуществляют хлоридом алюминия, а дезацилирование соединений **10b** – метилатом натрия. В обоих случаях с хорошими выходами получают целевые 4-метокси-8-гидроксизамещенные нафталальдегид, нафтилалкил- и арилкетоны **11**. Исходя из 1,5-диметоксинафталина **9a** получены и продукты бис-формилирования **12** или бис-ацилирования **15**, после деметилирования которых образуются ранее неизвестные типы бис-*пери*-гидроксинафтоильных соединений **14** и **16**. Частичное дезалкилирование диметоксидиальдегида **12** приводит к моно-*пери*-гидроксидиальдегиду **13**, а деметилирование 4-метокси-8-гидроксинафталальдегида **11** ($R'' = H$) дает 4,8-дигидроксинафталальдегид **17** (рис. 2).

Этот же подход был применен нами для синтеза ранее не известных производных *пери*-ациламинафтоильных соединений [21–25].

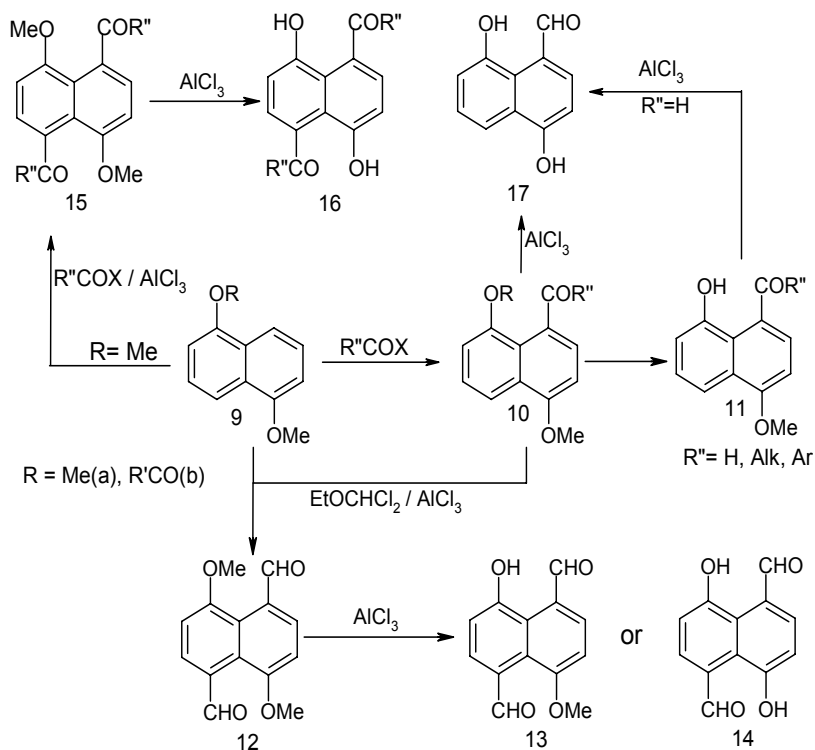


Рис. 2

Так, при взаимодействии 5-алкокси-1-ацетиламинафталина **19** с ангидридами алифатических кислот в присутствии хлорной кислоты или с хлорангидридами ароматических кислот при катализе хлоридом алюминия после гидролиза с выходами, близкими к количественному, образуются N-ациламинокетоны **20** (рис. 3). *Пери*-аминонафтилкетоны со свободной аминогруппой не существуют из-за легкости их гетероциклизации в бенз[*cd*]индолы. Сохранению *пери*-аминокетонной группировки в открытой форме **20** способствует уменьшение нуклеофильности атома азота аминогруппы, под действием N-ацильного заместителя. Однако для *пери*-ацетиламинафтаальдегида **22**, образующегося при формилировании 1-ацетиламино-5-метоксинафталина **21** по Рихе, термодинамически

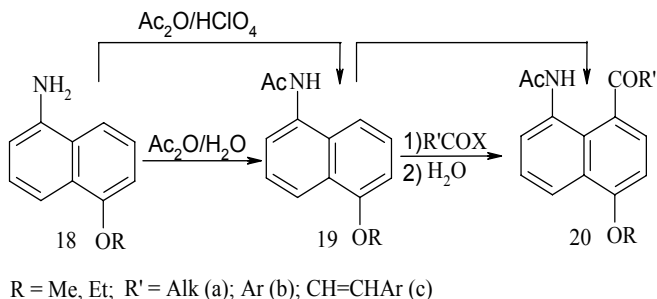


Рис. 3

более выгодной оказывается циклическая 1,2-дигидро-бенз[*cd*]индолиевая форма **23**, в виде которой он и существует в конденсированной фазе [26]. Реакция Рихе оказалась очень удобной для получения 5-метокси-8-(*N*-метил-*N*-ацетил)аминонафталальдегида **24** (рис. 4).

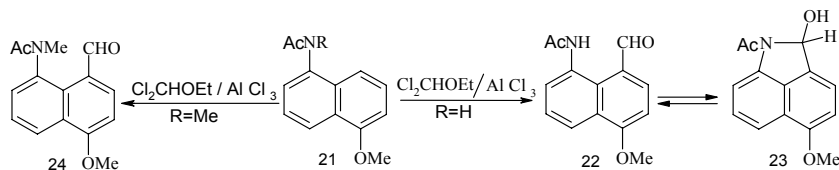


Рис. 4

Принцип введения карбонильной группы в *пери*-положение к имеющемуся ацилоксиокси-заместителю применен нами для построения *пери*-гидроксиформильной **27a** *пери*-гидроксикетонной **27b**, с группировки на ядре аценафтена [27] (рис. 5).

Пери-аминокетоны аценафтенного ряда, в отличие от аналогичных производных нафталина, существуют как таковые, благодаря «стягивающему» эффекту биметиленового звена, в результате которого заместители, находящиеся в противоположных *пери*-положениях, удаляются друг от друга, препятствуя замыканию пятизвенного гетерокольца. Синтез аценафтенных *пери*-аминокетонов **30** осуществлен путем нитрования

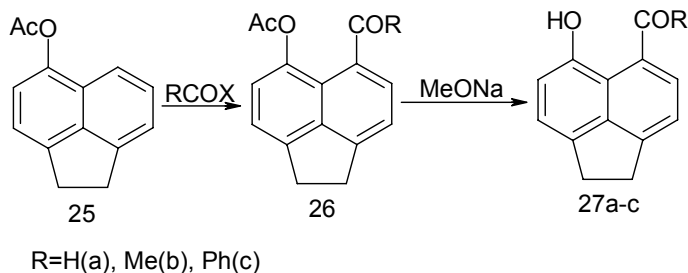


Рис. 5

5-ацилаценафтена **28** и последующего каталитического (никель Реннея) восстановления образующихся *пери*-нитрокетонов **29** гидразин-гидратом. Исходя из *пери*-аминокетонов **29**, альтернативным (по ср. с предыдущим) путем, с помощью реакции диазотирования, получены *пери*-гидроксизамещенные метил- и арилкетоны **27a-c** [28] (рис. 6).

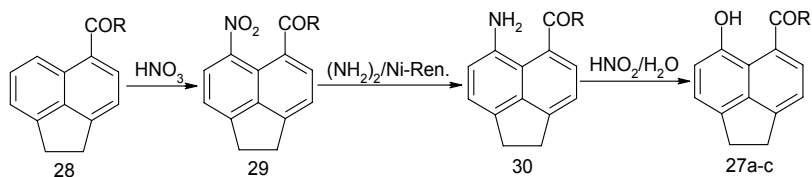


Рис. 6

Дегидрированием *пери*-ацетиламино- и *пери*-бензоилоксиаценафтилметилкетонов **31** с помощью «хлоранила» получены первые представители ранее неизвестного класса аценафтиленовых кетонов, содержащих в *пери*-положении N- и O-атомы **32-34**, свободная электронная пара которых, в отличие от аналогичных производных нафталина и аценафтена, сопряжена с карбонильной группой через ароматическую π -систему [29, 30]. Эти соединения являются исключительно интересными и перспективными синтонами для получения качественно новых *пери*-аннелированных гетероароматических систем (рис. 7).

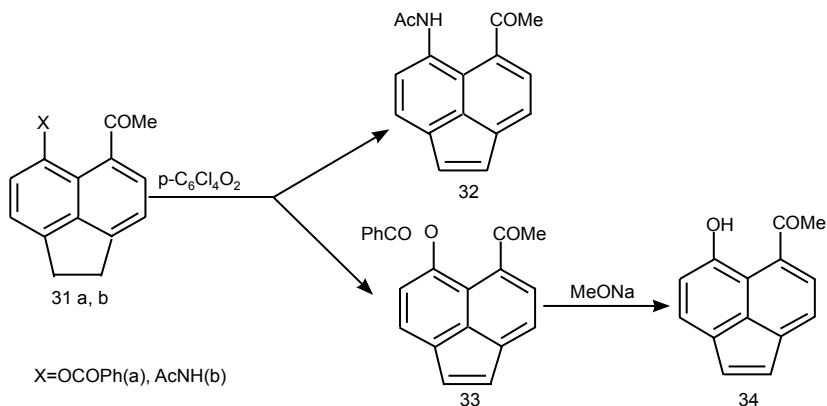


Рис. 7

2. Строение *peri*-замещенных карбонильных соединений

Производные нафталина, несущие в соседних *peri*-положениях нуклеофильную ($X=O$, NR, рис. 2 и 3) и карбонильную группы играют важную роль не только в качестве потенциальных предшественников *peri*-аннелированных гетероциклических систем, но и являются уникальными моделями для изучения так называемых «*peri*-эффектов» (водородные связи, электрофил-нуклеофильные взаимодействия, кольчато-цепная таутомерия и др., существующие между *peri*-расположенными заместителями).

Знание особенностей конформационного строения *peri*-замещенной карбонильной группировки и сущности «*peri*-эффектов» важны при изучении реакционной способности и прогнозировании свойств и химических превращений этих соединений.

В результате проведенных нами [31–33] спектральных (ИК, УФ, ЯМР), рентгеноструктурных исследований и квантово-химического моделирования, с учетом литературных данных РСА, предложена единая концепция возможных типов внутримолекулярных *peri*-взаимодействий этого класса соединений, графическая модель которой представлена на рис. 8.

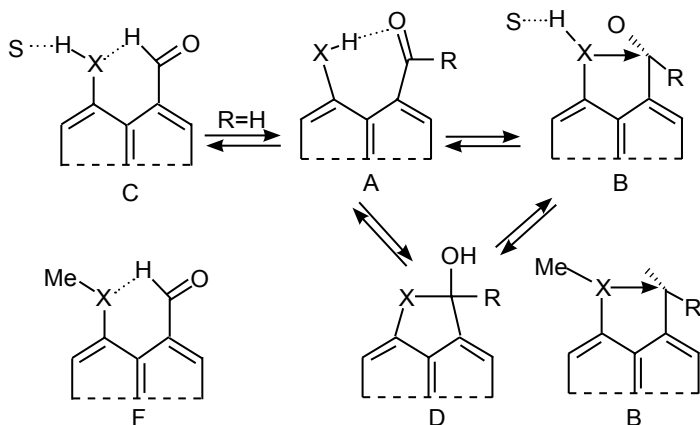


Рис. 8

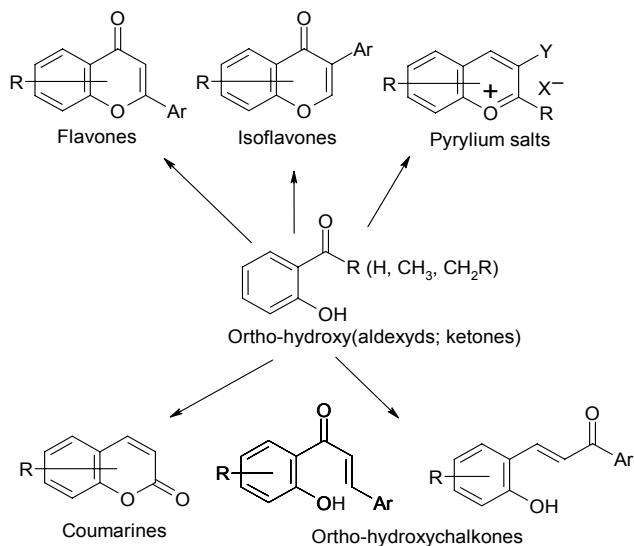
Первый тип (A) – это классическая внутримолекулярная водородная связь (ВВС), соединяющая два электроотрицательных атома с образованием плоского семизвенного Н-цикла, компланарного с ароматическим ядром. При разрыве этой ВВС под действием полярных растворителей (S) создается возможность для реализации другого эффекта (B), который можно рассматривать как внутримолекулярное аттрактивное электрофил-нуклеофильное взаимодействие *перид*-расположенных заместителей, при котором свободная электронная пара кислородного или азотного атома гидроксид- или аминогруппы электростатически «притягивается» к электронодефицитному атому углерода карбонильной группы. Этот эффект, в качестве единственно возможного, реализуется также в *периметокси*- или *перидиметиамин*о закрепленной модели (E) и может рассматриваться как начальная фаза присоединения O- или N-нуклеофила к карбонильной группе. Оба типа взаимодействий как (A), так и (B) могут быть движущей силой реакции, приводящей к замыканию пятизвенного гетероцикла (D), моделируя собой кислотный или основной катализ при взаимодействии карбонильной группы с нуклеофилами. Если в качестве карбонильной функции выступает альдегидная группа, возможен еще один из «*перид*-эффектов», когда водородный атом СН-кислотной формильной группы электростатически взаимодействует со свободной электронной парой *перид*-расположенного кислородного(азотного) атома

гидроксн (амно) – (С) нлн метоксн (днметнламо) грппы (F). Этот тнп взамодействня можо рассматрнвать как разновндность слабой ВВС [34].

3. *Перн*-аннелнрованные гетероцнклнческие системы нз *перн*-гндроксн- н *перн*-амнозамещенных карбоннльных соединений

На рнс. 9 представлены соединены, которые объединяют в одну грппу, нменуемую флавонондамн [35, 36]. Известно, что флавононды содержатся практически во всех видах культурных н днких растений н, будучн не токснчными веществами-антооксндантамн, обладают высокой н разноплановой фармакологнческой активностью, самым благоприятным образом воздействующнмн на организм человека.

В свое время, нсходя нз *орто*-гндрокснзамещенных альдегндов н кетоннв, мы разработалн препаратнвные методы синтеза всех тнпов флавононодов, нзображенных на рнс. 9 [37–50].



Рнс. 9

Наиболее интересные результаты были получены в синтезе и изучении биологической активности изофлавонов [51–55]. Эти исследования проводились совместно с Пятигорским фармацевтическим институтом. В опытах на животных было показано, что изофлавоноиды, содержащиеся в клевере красном и синтезированные в НИИ ФОХ РГУ, при полной нетоксичности обладают высочайшим антиатеросклеротическим эффектом.

По материалам этих исследований получен ряд авторских свидетельств СССР, опубликовано несколько статей в центральной печати, защищены кандидатские и докторские диссертации. Я думаю, что не без использования ставших доступными результатов наших исследований, фирмой «Эквалар» выпущена так называемая «Биологическая добавка» – «Атероклефит», как сказано в инструкции по применению – средство для генеральной чистки сосудов.

Действующим началом другой биологической добавки «Черника-форте», используемой для профилактики и лечения патологий зрения, являются антоцианидины – полифенольные антиоксиданты, производные солей бензопирилия. Изучение химии солей пирилия и бензопирилия, начатое профессором Г. Н. Дорофеевко и продолженное его учениками, к которым принадлежу и я, и до настоящего времени является одним из важнейших достижений ученых НИИФОХ. По материалам этих исследований опубликовано огромное количество статей, несколько монографий и получен ряд авторских свидетельств на изобретения.

Все вышесказанное о методах синтеза и строении *пери*-гидрокси- и *пери*-аминозамещенных карбонильных соединений – это результаты, проведенных нами впоследствии исследований и зрелых размышлений.

Тогда же возникла простая идея: опыт, накопленный в результате изучения реакций гетероциклизации *орто*-гидроксизамещенных альдегидов и кетонов, перенести на *пери*-замещенные и на их основе выйти к классу, так сказать, *пери*-анелированных аналогов флавоноидов, изображенных на рис. 10. Но у нас не было ни одного *пери*-гидроксизамещенного альдегида или кетона, на котором можно было бы попробовать осуществить эту идею. Было потрачено много времени, пока, наконец, был синтезирован первый образец, которым стал 4-метокси-8-гидроксиацетонафтон. Из него, применив обнаруженные нами ранее реакции этилортоформиата с *орто*-гидроксикетонами **35** и реакцию

И действительно, при замене *орто*-гидроксикетона **35** *пери*-гидроксикетонем **38**, в тех же условиях, были получены глубоко-окрашенные перхлораты, но как оказалось, к нашему сожалению и недоумению, вместо замыкания семизвенного гетероцикла и образования катионов (**A**, **B**) реакция протекает по иному, чем в *орто*-ряду маршруту, с замыканием пятизвенного кольца и образованием катионов нафто[1,8-*bc*]фурилия **39**, **40** [15, 56, 57] (рис. 11).

Теперь, в свете выясненных и осознанных нами различий в пространственном и электронном строении *орто*- и *пери*-гидроксикарбонильных соединений, о которых сказано выше, понятно, что так оно и должно быть. Кислотно-катализируемое замыкание пятизвенного гетероцикла, начинающееся с атаки протоном кислородного атома карбонильной группы, является наиболее быстрым процессом, с которым не может конкурировать замыкание семизвенного цикла.

Еще более наглядно этот тезис подтверждается направлением гетероциклизации синтезированных нами *пери*-гидроксидикетонов **42**, для которых, на первый взгляд чисто формально, замыкание пяти- и семизвенного цикла равновероятно (рис. 12).

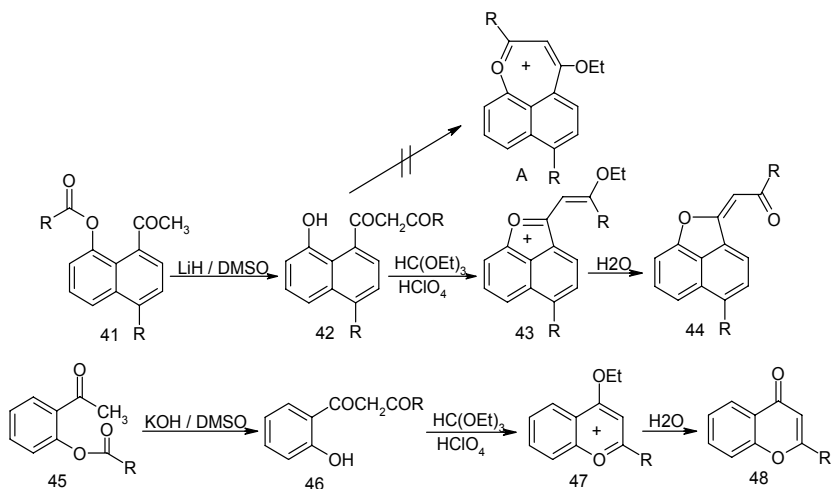


Рис. 12

Тем не менее, гетероциклизация идет исключительно с замыканием пятичленного кольца (**42**→**43**) [58, 59]. Если бы циклизация шла по тому же маршруту, что и в *орто*-ряду (**45**→**46**→**47**) [60, 61], то должны были получаться нафтоксепиниевые катионы **A**. Следует заметить, что обнаруженная нами перегруппировка *пери*-ацилоксикетонов **41** в *пери*-гидроксидикетоны **42**, несмотря на ее кажущуюся аналогию с перегруппировкой Бейкера-Венкатарамана (**45**→**46**), не была очевидной априорно, так как в отличие от последней для ее протекания требуется реализация иного (семизвенного) переходного состояния и такого же интермедиата.

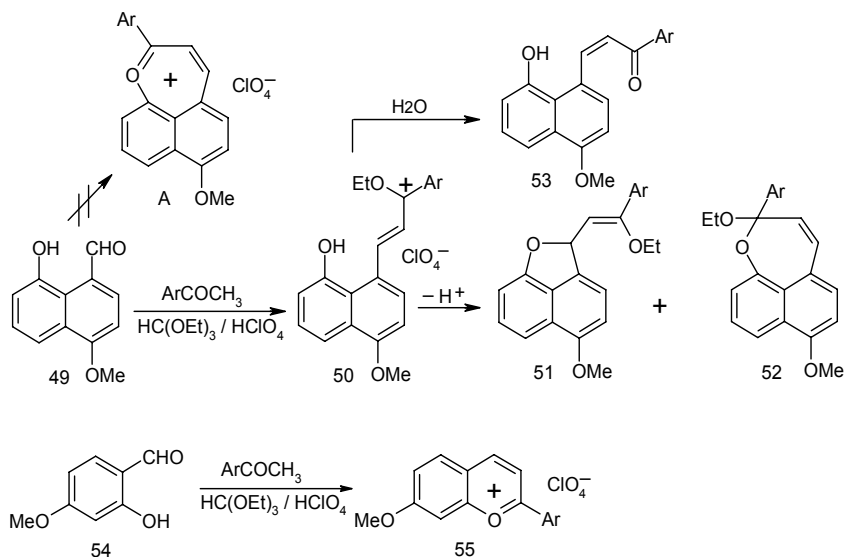


Рис. 13

Еще более неожиданным оказался результат кислотно-катализируемой конденсации синтезированного нами 4-метокси-8-гидрокси-нафталальдегида **49** с арилметилкетонами в среде этилортоформиата, где вместо ожидаемой нафтоксепиниевой соли (**A**) образуется устойчивый открытоцепной перхлорат **50**, при депротонировании которого получена смесь эквимольных количеств производных нафтофурана **51** и нафтоксепина **52**, а при гидролизе – халкон **53** [57]. В тех же условиях *орто*-гидроксиальдегид **54** дает бензопирилиевые соли **55** (рис. 13).

Единственный случай прямого замыкания семизвенного гетероцикла мы наблюдали при взаимодействии *пери*-гидроксиальдегида **49** с диметилацетамидом в условиях реакции Вильсмайера, приводящем к нафтоксепиниевому иону **56**, который существует скорее в иммониевой **56'**, чем в оксепиниевой **56** форме [62, 63].

Как оказалось, в реакцию с диметилацетамидом способны вступать не только *пери*-гидроксиальдегиды, но и *пери*-гидроксикетоны **57** [64]. И хотя и в этом случае были получены 2-диметиламинонафтоксепиниевые соли **58**, маршрут реакции, в качестве первой стадии, по-видимому, включает образование нафтофурилиевого иона **A**, а не прямое замыкание семизвенного цикла. Гидролиз солей **56** и **58** приводит к оксепин-2-онам **59** [62–64] – одному из представителей семейства *пери*-аннелированных аналогов флавоноидов, о которых сказано выше. Функциональные производные нафтоксепинонов **59** ($R=H$, $X=CN$, CO_2Et) образуются также при взаимодействии *пери*-гидроксиальдегида **49** с метиленактивными соединениями в условиях основного катализа [65] (рис. 14).

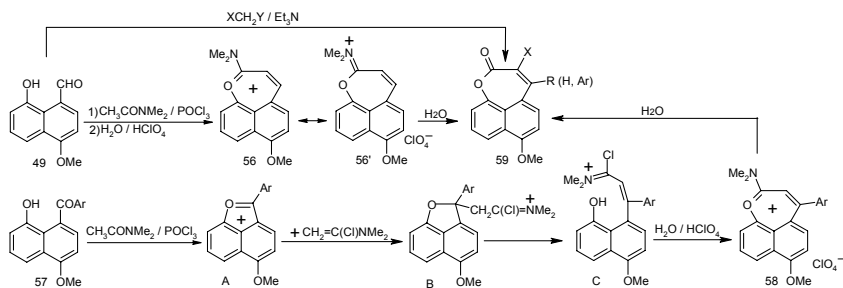


Рис. 14

Если рассматривать проводимые исследования как целенаправленный поиск подходов к *пери*-аннелированным флавоноидоподобным структурам с семизвенным гетероциклом, как это и планировалось вначале и было главным стимулом этих работ, то надо было найти способ подавления гетероциклизации *пери*-гидроксикарбонильных соединений с замыканием пятизвенного гетероцикла (**A**, рис. 15) и таким образом реализовать второй маршрут гетероциклизации с замыканием семичленного гетероцикла.

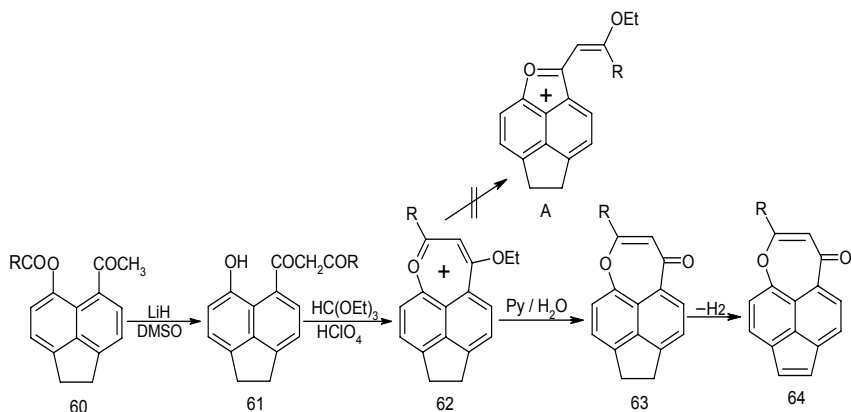


Рис. 15

Как оказалось, объектами, удовлетворяющими этим требованиям, являются *peri*-замещенные карбонильные производные аценафтена вследствие того, что наличие пятизвенного цикла в *peri*-положениях нафталинового ядра существенно затрудняет замыкание второго пятизвенного цикла в противоположных *peri*-положениях.

Действительно, введение биметиленового мостика позволило направить гетероциклизацию аценафтенных *peri*-гидроксидикетонов **61** (получены перегруппировкой соединений **60**) по желаемому маршруту и синтезировать соли нафтоксепиния **62** и аценафтоксепиноны **63** [28, 66], при дегидрировании которых получены первые представители новой гетероароматической системы **64** с 14π-электронным контуром [67].

Когда выяснилось, что гетероциклизация *peri*-гидроксикарбонильных соединений протекает по другим маршрутам, чем *орто*-гидроксикарбонильных производных, и подчиняется иным закономерностям, стала очевидной необходимость целенаправленного систематического подхода к исследованиям в рамках этого принципиально нового научного направления. Далее кратко прокомментируем лишь некоторые успехи, достигнутые в этом направлении.

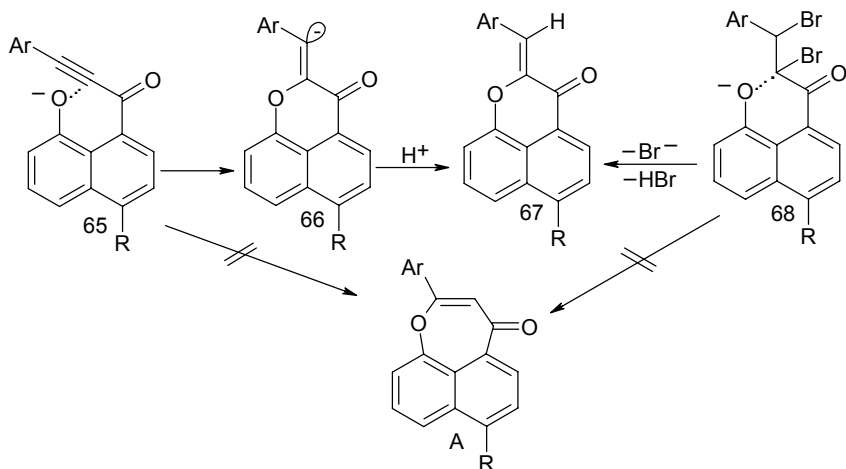


Рис. 16

Показано [68], что атака *peri*-фенолят-аниона **65** направлена на α -углеродный непредельного кетона, т. е. против действия электронных эффектов, которые должны направлять атаку нуклеофилом по β -положению. В результате вместо оксепинона **A** образуется арилиденпиранон **67**, который был получен встречно из дибромхалкона **68**. То есть гетероциклизация управляется не электронными эффектами, а геометрией переходного состояния, благоприятной для замыкания шестизвенного цикла (рис. 16).

Пери-ацилокси- α -бромкетоны **69** под действием щелочей претерпевают перегруппировку с образованием ацилоксипиранов **70** [69], тогда как при взаимодействии с пиперидином образуется пиранон **71** [70], легко реагирующий с альдегидами или нитрозосоединениями с образованием 2-арилиденпиранонов **72** или 2-арилиминопиранонов **74** [71]. Гидролиз последних приводит к пирандиону **75**. Ацилоксипираны **70** являются люминесцирующими лигандами и дают люминесцирующие комплексы **73** с катионами меди, цинка, кадмия, никеля и другими металлами [69] (рис. 17).

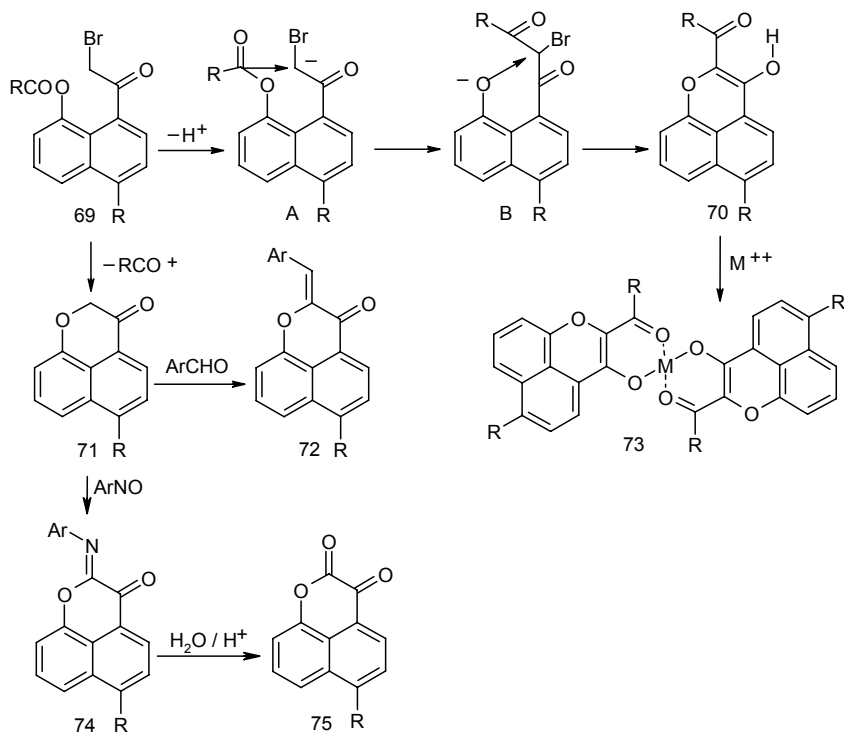


Рис. 17

При действии на *peri*-ацилокси- α -бромкетоны **69** малоосновных ароматических аминов или слабоосновного ацетата натрия вместо перегруппировки происходит замена атома брома на ариламино- или ацетоксигруппу, соответственно, с образованием соединений **76** и **77** [70]. Пиридин под действием бромкетона **69** претерпевает кватернизацию с последующей перегруппировкой (**A**→**B**) и фрагментацией интермедиата (**C**) на пиридиниевый илид и нафтолактон **78** [70]. При взаимодействии бромкетона **69** с ароматическими альдегидами в присутствии метилата натрия, генерируемый первоначально бромметильный карбанион (**A**, рис. 17), образует эпоксидный интермедиат (**D**, рис. 18), трансформирующийся в описанный выше арилиден-пиранон **72** [71].

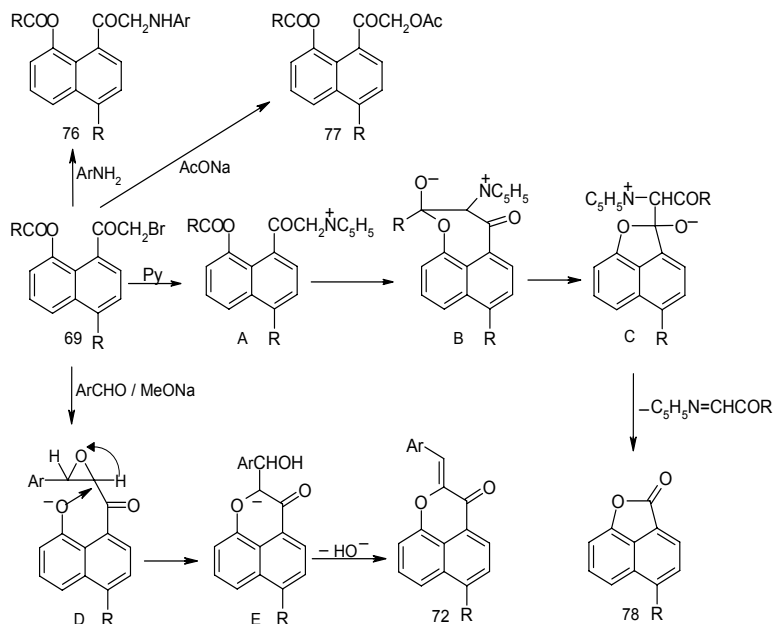


Рис. 18

При взаимодействии пиранона **71** с диметилацеталем диметилформамида получен имин **79**, а из него – енаминокетоны, которые образуются в виде смеси изомеров **80А** и **80В**, находящиеся исключительно в хиноидной форме. Эти соединения также могут быть использованы в качестве новых лигандов для синтеза ВКС и, как показано, являются интересными хемосенсорными реагентами на ионы различных, в том числе и токсичных, тяжелых металлов [72] (рис. 19).

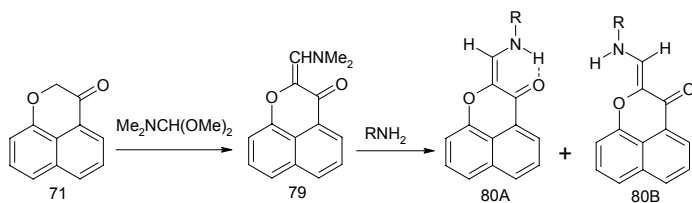


Рис. 19

При взаимодействии *пери*-гидроксикетонов и альдегидов **81** с гидразинами или гидроксиламином образуются 1,2-диазафеналены **82** или 1,2-оксазафеналены **85** [73] (рис. 20). Диазафеналены **82** являются крайне интересными *пери*-аннелированными гетероциклическими системами. Во-первых, они обладают исключительно высокой электронодонорной способностью, легко отдают электрон и образуют весьма устойчивые катион-радикалы **83**, которые в виде солей с анионами минеральных кислот существуют на воздухе без специальных защитных мер [74]. Другим удивительным свойством этих соединений является протонирование в нафталиновое ядро при наличии высокоосновного атома азота «придинового типа» с образованием устойчивых солей **84**, также существующих в открытой атмосферной среде, тогда как алкилированию подвергается именно указанный атом азота [73, 75]. Ну и наконец, они являются мощнейшими антиоксидантами при практически полном отсутствии токсичности. По крайней мере, L_{d50} в опытах на животных определить не удалось [76].

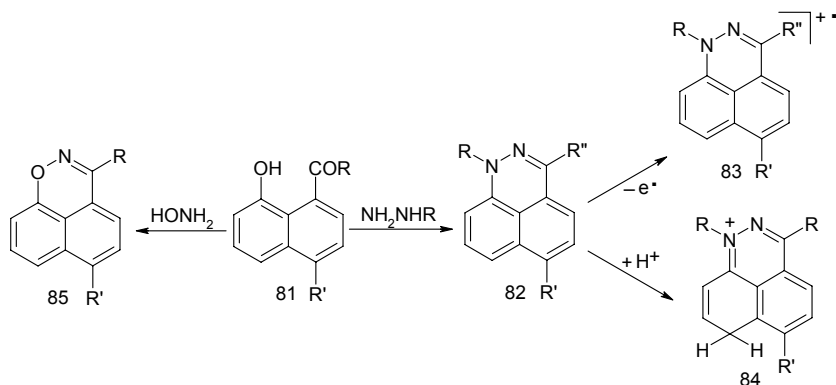


Рис. 20

Получены производные диазафеналена на ядре аценафтена [77] и изучены реакции окислительного дегидрирования [78]. Показано, что при замещенном азоте дегидрированию хинонами подвергается биметиленовое звено, а при не замещенном происходит «сшивание»

с образованием димеров. Реакции протекают по свободно-радикальному механизму [77, 78] (рис. 21).

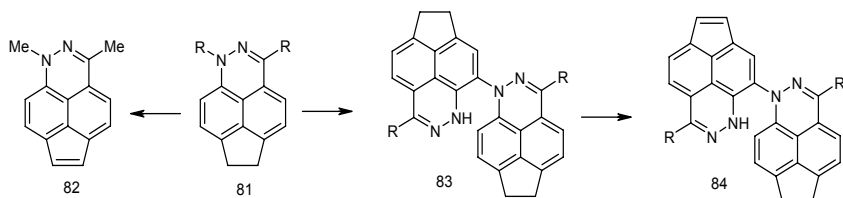


Рис. 21

Изучены и другие превращения этой интересной гетероциклической системы [73–81] и опубликованы литературные обзоры [82, 83].

Значительный интерес в плане синтеза бис-*перу*-аннелированных гетероциклов представляют синтезированные нами бис-*перу*-гидроксизамещенные альдегиды и кетоны **87** [20, 84, 85]. Некоторые недавно реализованные превращения показаны на рис. 22. Кетоны **87** существуют в равновесии с полуацетальной формой **88**, что детектируется спектрами ПМР (сигнал одного протона резонирует при ~ 4 м.д., а другого при 12.5 м.д.) [85]. Фенильный полуацеталь не удастся сохранить, так как он легко отщепляет воду и превращается в метиленхинон **90** [84], а метильный существует как таковой и может быть трансформирован в закрепленную форму **89**. При взаимодействии метильного полуацетала **88** ($R = \text{Me}$) с гидразином получен тетраазапирен **91** [85].

Оригинальной модификацией предложенного нами подхода к построению *перу*-гидроксинафтоильной группировки является использование в качестве сложноэфирной компоненты α -пиронов **93**, образующихся при кипячении 5-метоксинафтола **92** с коричневыми кислотами в трифторуксусной кислоте [86, 87] (рис. 23).

При ацетилировании этих соединений получены циклические *перу*-ацилоксикетоны **94**. Особенность этого подхода состоит в том, что при расщеплении сложноэфирного фрагмента аминами образующиеся амиды не элиминируют, а остаются в составе *перу*-гидроксикетонов **95** в виде специфического заместителя, существенно расширяя возможности их

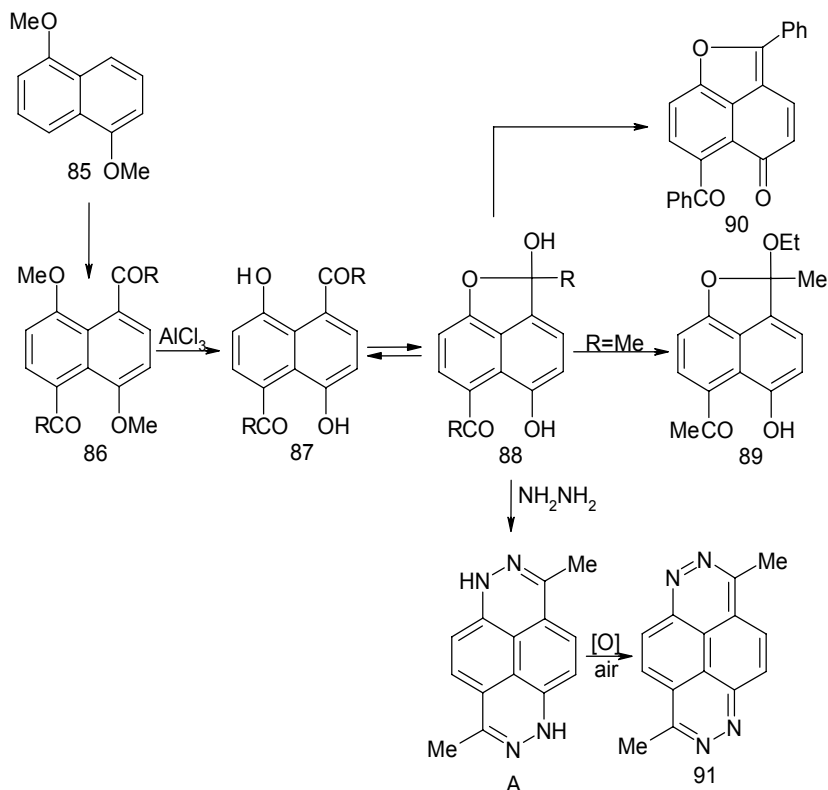


Рис. 22

функционализации. При использовании в качестве аминной компоненты гидразина получены производные диазапиренона **98**, **99** с мостиковым атомом азота [87].

Предложен новый способ достройки фуранового цикла к нафталиновому ядру. Так, при взаимодействии ди-*трет*-бутилнафталиндиола **100** с аминами ароматических альдегидов образуются 2Н-нафтофураны **101**, которые легко могут быть окислены в соответствующие нафтофураноны **102** [88, 89] (рис. 24).

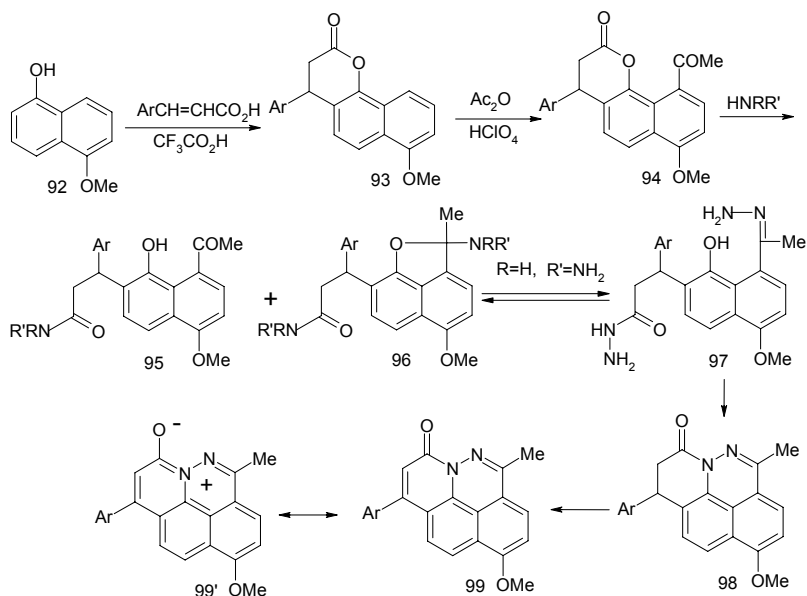


Рис. 23

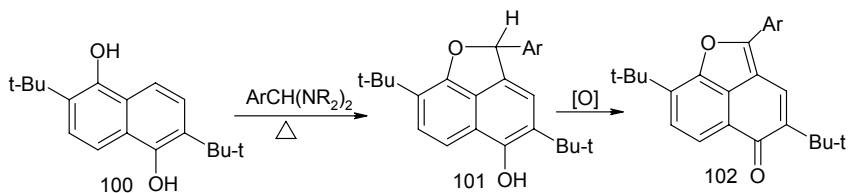


Рис. 24

Полученные таким образом 2H-нафтофураны **101** в условиях реакции Пехмана претерпевают весьма необычное каскадное ред-окс-превращение, завершающееся образованием нафто[1,8-*bc*]фуран-5-она

103 и новой *орто-пери*-аннелированной гетероциклической системы **104** [90] (рис. 25).

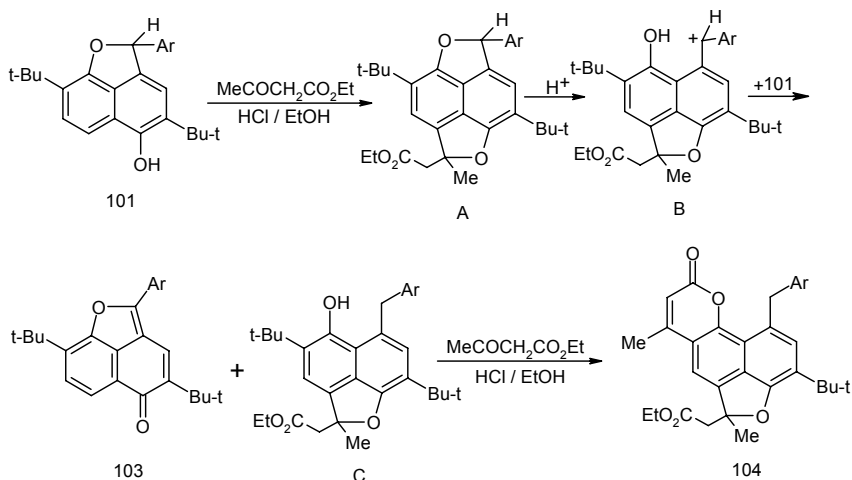


Рис. 25

Пери-аминокетоны **106**, образующиеся при ацилировании 1-алкокси-5-аминамнафталинов **105** в кислых средах, замыкают пятизвенное кольцо и превращаются в соли бенз[cd]индолия **107** [21–26]. Депротонирование последних (при $R' = H$) приводит к бенз[cd]индолам-основаниям **108** (рис. 26).

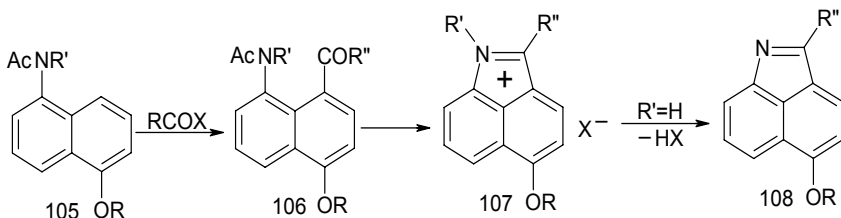


Рис. 26

Аналогично ведут себя и *пери*-аминокетоны аценафтенowego ряда [91]. Так, нагревание аминокетонов **109** с хлорной кислотой или N-протонированных перхлоратов **110** в уксусной кислоте сопровождается их гетероциклизацией с образованием солей аценафто[5,6-*bc*]пирролия **111**. Один из вероятных маршрутов гетероциклизации представлен на рис. 27 (**109**→**110**→**A**→**B**→**111**). При депротонировании 2-арилзамещенных солей **111** ($R=Ar$) получены соответствующие основания **112** ($R=Ar$), тогда как 2-метилзамещенное производное **112** ($R=Me$) выделить не удалось из-за быстро протекающего осмоления. N-Ацетиламинокетон **113** при обработке хлорной кислотой дает O-протонированный перхлорат **114**, который, в отличие от протонированных *пери*-аминокетонов **110**, не претерпевает гетероциклизации (**114**→**D**) при нагревании.

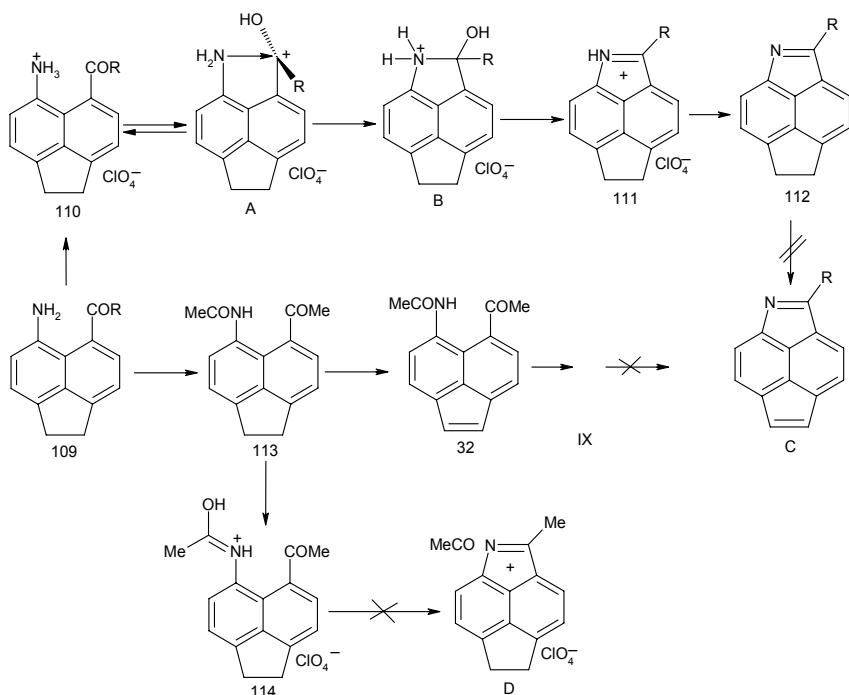


Рис. 27

Попытки дегидрирования оснований **112** хлоранилом или кислот-но-катализируемой гетероциклизацией аценафтиленового ацетиламинокетона **32** с целью получения производных новой 14π-электронной гетероциклической системы (С) не привели к желаемому результату. Во всех случаях были выделены неизменные исходные соединения.

В процессе поиска путей синтеза *peri*-аннелированных гетероароматических систем аценафтиленового ряда нами обнаружено, что взаимодействие ароматических альдегидов с *peri*-аминоацетилаценфтенем **115** в условиях основного катализа приводит к образованию азепинонов **116** [92]. Протекание данной реакции возможно по четырем альтернативным маршрутам: через альдоли **A**, халконы **B**, алкилоламины **C** или азометины **117** (рис. 28). При взаимодействии аминокетона **115** ($R=H$) с альдегидами помимо азепинонов **116** были выделены незначительные количества соответствующих азометинов **117**, которые, следовательно, могут быть интермедиатами в данном превращении. Это предположение подтверждается синтезом азепинонов **116** в описываемых условиях из целенаправленно полученных азометинов **117**. Однако при взаимо-

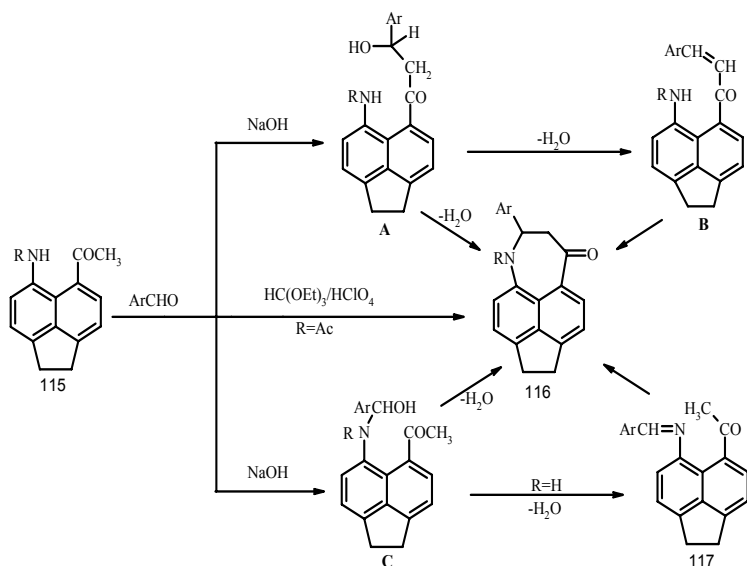


Рис. 28

действии с анисовым альдегидом N-ацетиламинокетона **115** ($R=Ac$), строение которого исключает возможность образования азометинов **117**, получен азепинон **116** ($R=Ac$). Установленный факт позволяет предположить возможность участия в этой реакции трех других интермедиатов (**A**, **B**, **C**).

N-Ацетильные производные данной гетероциклической системы **116** ($R=Ac$) также могут быть получены при взаимодействии *peri*-N-ацетил-аминокетона **115** ($R=Ac$) с ароматическими альдегидами в среде этилортоформиата в присутствии хлорной кислоты.

Интересно, что аценафтиленовый *peri*-ацетиламинокетон **32** с анисовым альдегидом в условиях щелочного катализа вместо возможного гетероциклического соединения (**A**) образует *транс*-халкон **118**, который не подвергается гетероциклизации даже при длительном нагревании (рис. 29).

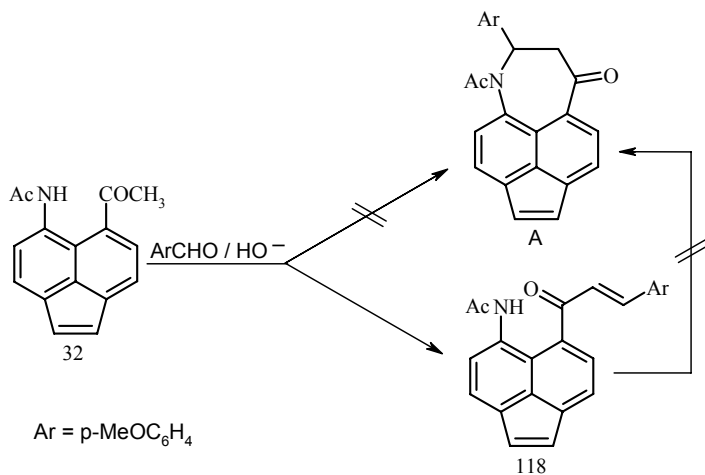


Рис. 29

Дегидрирование N-H – производных гетероциклической системы **118a, b** «хлоранилом» (2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бестохиноном) в эфире или тетрагидрофуране приводит к многокомпонентной смеси продуктов реакции, из которой с помощью колоночной хроматографии удалось выделить несколько индивидуальных соединений [93]. Как оказалось, легкость

и степень дегидрирования зависят от природы арильного заместителя в положении 2 гетерокольца. Так в случае «анизильного» заместителя (соединение **118a**) был выделен только продукт дегидрирования биметиленового звена **119a**, тогда как из «вератрилзамещенного» **118b** образуются продукты частичного **119b** и исчерпывающего **120b** дегидрирования. При взаимодействии «анизилзамещенного» **118a** с хлоранилом, помимо указанного выше соединения **119a**, выделено еще одно вещество, которому на основании спектров ИК, ЯМР¹H и масс-спектра мы посчитали возможным приписать структуру **121a** (рис. 30).

Ключевой стадией в процессе образования новой гетероциклической системы **121a**, по-видимому, является электроциклическое [4+2] циклоприсоединение частично дегидрированных молекул **119a** (диенофил) с азометином **117** (диен), продуктом прототропного раскрытия азепинонового гетерокольца, после чего происходит ароматизация аддукта (B).

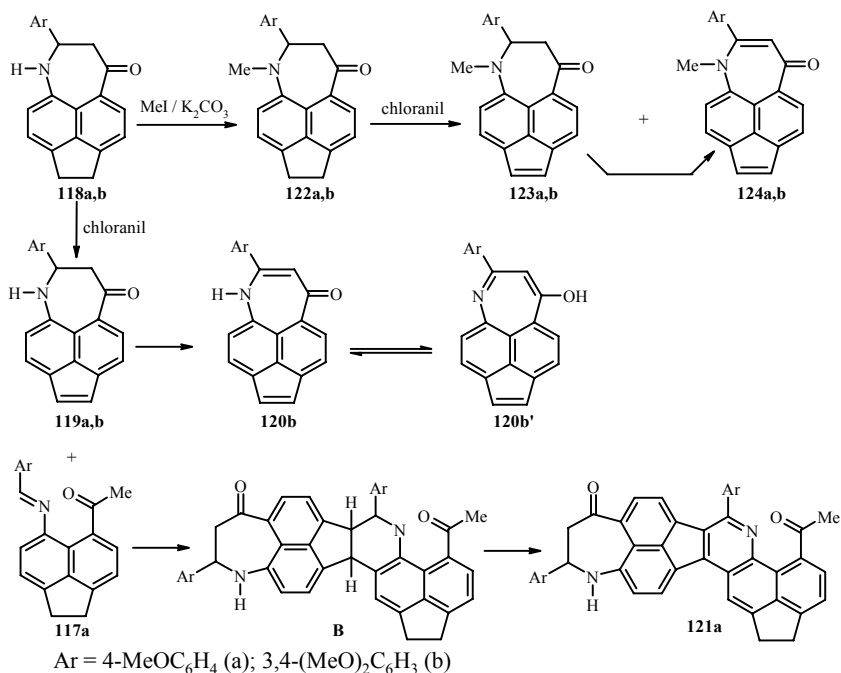


Рис. 30

При взаимодействии N-метилированных азепинонов **122a,b** (получены NH-формы **118a,b** с метилиодидом) с хлоранилом выделены продукты частичного **123a,b** и исчерпывающего дегидрирования **124a,b**, из чего можно сделать заключение, что первичным актом является дегидрирование биметиленового звена. То же самое можно сказать и об очередности дегидрирования NH-формы.

В последнее время нами значительное внимание уделяется синтезу и изучению свойств *перу*-замещенных карбонильных и *перу*-аннелированных гетероциклических производных аценафтилена. Эти исследования являются качественно новым этапом в развитии представленного здесь научного направления.

Отличие *перу*-замещенных карбонильных производных аценафтилена от аналогичных соединений нафталинового ряда заключается в том, что находящиеся в *перу*-положениях заместители получают возможность сопряжения через систему кратных связей аценафтиленового ядра. Эта особенность их строения открывает качественно новые перспективы и возможности в теоретических исследованиях и практике органического синтеза (рис. 31).

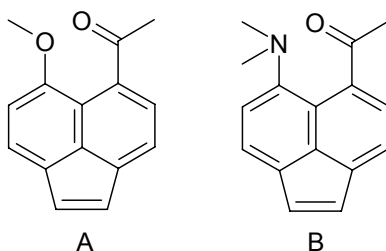


Рис. 31

В семействе *перу*-аннелированных гетероциклов с замкнутой π -системой также следует отличать производные нафталина **I–III** и аценафтена **IV–VI** от производных аценафтилена **VII–IX** (рис. 32).

Системы **I–VI**, хотя и содержат ароматический нафталиновый фрагмент, в целом не могут быть отнесены к полностью гетероароматическим молекулярным структурам из-за нечетного числа π -электронов (а именно: 13) в периферическом контуре. Производные аценафтилена **VII–IX**, име-

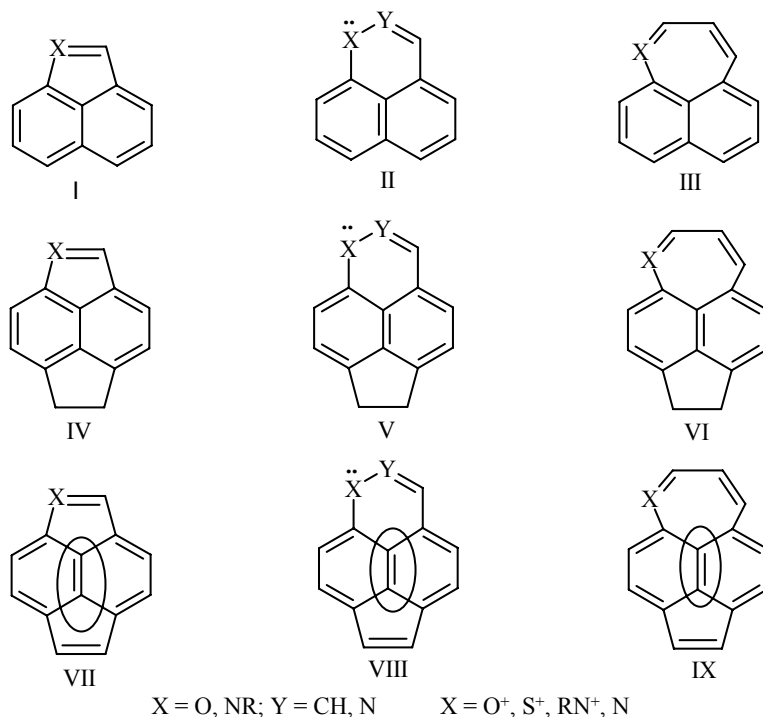


Рис. 32

ющие четное число π -электронов в периферическом контуре, также могут быть разделены на две группы: молекулярные структуры с $4n$ (системы типа **VII**) и $4n+2$ (системы типа **VIII**, **IX**) периферических π -электронов. Системы **VII**, по-видимому, нужно отнести к антиароматическим, несмотря на то, что в целом молекула содержит 14, т. е. $4n+2$ π -электронов, тогда как системы типа **VIII**, **IX**, будучи 16-ти, т. е. $4n$ π -электронными, тем не менее, являются ароматическими. Считается, что именно периферические электроны играют доминирующую роль в определении ароматического или антиароматического характера молекулы.

В настоящее время известно лишь несколько полученных нами и описанных в литературе отдельных представителей этого семейства, свойства которых еще только предстоит изучить.

Выводы

В приведенном обзоре затронуты лишь некоторые аспекты химии *пери*-замещенных и *пери*-аннелированных производных нафталина, основанные на работах небольшой исследовательской группы под руководством автора обзора. В действительности же существует значительно большее число работ, в которых используются иные подходы к построению самых разнообразных *пери*-объектов и не только на нафталиновом ядре. Кроме того, в обзоре мы не затрагивали такого важного раздела, как свойства и превращения *пери*-аннелированных гетероциклов. Свойства этих соединений весьма не обычны и зачастую дают ключи к новому пониманию и дополнению фундаментальных понятий и представлений органической и гетероциклической химии.

Тем не менее, в многочисленных монографиях по органической химии или химии гетероциклических соединений не существует раздела, посвященного *пери*-замещенным карбонильным и *пери*-аннелированным гетероциклическим соединениям, что дает полное основания считать их, как это и отмечено в названии, новыми объектами, заслуживающими систематического изучения и предметного освещения в химической учебной и научной литературе. Надеюсь, что появление этого обзора будет стимулировать интерес специалистов к новому научному направлению и отражению его в химической литературе.

Литература

1. *Mezheritskii V. V., Tkachenko V. V.* Synthesis of peri-annelated heterocyclic Systems. In: *Advances in Heterocyclic Chemistry, A. R. Katritzky* (Ed), vol. 51, P. 434. Academic Press, New York–London (1990).
2. *Packer R. J., Smith D. C. C.* J. Chem. Soc., C., 2194 (1967).
3. *Berry D., Smith D. C. C.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I., 699 (1972).
4. *Balasubramanian V.* Chem. Rev., **66**, 567 (1966).
5. *Пожарский А. Ф.* Успехи химии, **72**, 498 (2003).
6. *Schweizer W. B., Procter G., Kaftory M., Dunitz J. D.* Helv. Chim. Acta, **61**, 2783 (1978).
7. *O'Leary J., Bell P. C., Wallis P. C., Schweizer W. B.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II., 133 (2001).

8. *Gallucci J. C., Hart D. J., Young G. J.* Acta Cryst., Sect. B., 54, 73 (1998).
9. *Clayden J., McCarthy C., Helliwell M.* Chem. Commun., 2059 (1999).
10. *Gerkin R. E.* Acta Cryst., Sect., C., 53, 1987 (1997).
11. *Blackburn A. C., Gerkin R. E.* Acta Cryst., Sect. C., 53, 1077 (1997).
12. *Anderson J. E., Cooksey C. J. J.* Chem. Soc., Chem. Commun., 942 (1975).
13. *Burgi H. B., Dunitz J. D., Shefter E. J.* Am. Chem. Soc., 95, 5065 (1973).
14. *Жуковская О. Н., Межеричкий В. В., Ткаченко В. В., Дорофеев Г. Н.* Журн. орг. химии, **14**, 868 (1978).
15. *Межеричкий В. В., Жуковская О. Н., Ткаченко В. В., Дорофеев Г. Н.* Журн. орг. химии, **15**, 196 (1979).
16. *Ткаченко В. В., Жуковская О. Н., Межеричкий В. В., Дорофеев Г. Н.* Журн. орг. химии, **13**, 2009 (1977).
17. *Межеричкий В. В., Ткаченко В. В., Жуковская О. Н., Елисеевич Д. М., Дорофеев Г. Н.* Журн. орг. химии, **17**, 627 (1981).
18. *Межеричкий В. В., Жуковская О. Н., Ткаченко В. В., Дорофеев Г. Н.* Журн. орг. химии, **17**, 2002 (1981).
19. *Межеричкий В. В., Ткаченко В. В., Жуковская О. Н.* Журн. орг. химии, **19**, 411 (1983).
20. *Трегуб Н. Г., Князев А. П., Межеричкий В. В.* Журн. орг. химии, **26**, 168 (1990).
21. *Межеричкий В. В., Пикус А. Л., Миняева Л. Г., Дорофеев Г. Н.* Журн. орг. химии, **16**, 1958 (1980).
22. *Межеричкий В. В., Пикус А. Л., Миняева Л. Г., Дорофеев Г. Н.* Журн. орг. химии, **17**, 1998 (1981).
23. *Межеричкий В. В., Миняева Л. Г., Межеричкая Л. В., Пикус А. Л., Дорофеев Г. Н.* Журн. орг. химии, **17**, 2225 (1981).
24. *Межеричкий В. В., Пикус А. Л., Миняева Л. Г.* Журн. орг. химии, **20**, 225 (1984).
25. *Миняева Л. Г., Межеричкий В. В.* Журн. орг. химии, **21**, 1941 (1985).
26. *Межеричкий В. В., Миняева Л. Г.* Журн. орг. химии, **22**, 2394 (1986).
27. *Безуглов А. Н., Миняева Л. Г., Межеричкий В. В.* Журн. орг. химии, **44**, 361 (2008).
28. *Межеричкий В. В., Пикус А. Л., Трегуб Н. Г.* Журн. орг. химии, **27**, 2198 (1991).
29. *Антонов А. Н., Тюрин Р. В., Миняева Л. Г., Межеричкий В. В.* Журн. орг. химии, **42**, 1585 (2006).
30. *Безуглов А. Н., Миняева Л. Г., Тюрин Р. В., Межеричкий В. В.* Журн. орг. химии, **44**, 1258 (2008).

31. Безуглов А. Н., Миняева Л. Г., Лысенко К. А., Межерский В. В. Журн. орг. химии, **45**, рег. № 366/08 (2009).
32. Межерский В. В., Антонов А. Н., Милов А. А., Лысенко К. А. Журн. орг. химии, **45**, рег. № 40/09 (2009).
33. Межерский В. В., Безуглов А. Н., Миняева Л. Г., Лысенко К. А., Ревинский Ю. В., Милов А. А. Журн. орг. химии, **45**, рег. № 284/08 (2009).
34. Sobczyk L., Grabowski S. J., Krygowski T. M. Chem.Rev., **105**, 3513 (2005).
35. The Flavonoids, J. B. Harborne, T. J. Mabry, H. Mabry (Ed), p. 743. Acad. Press, London (1975).
36. Казаков А. Л., Хиля В. П., Межерский В. В., Литкеи Ю. Природные и модифицированные изофлавоноиды / под ред. М. Ю. Корнилова. Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 1985. С. 184.
37. Межерский В. В., Олехнович Е. П., Лукьянов С. М., Дорофеев Г. Н. Ортофосфаты в органическом синтезе / под ред. А. Д. Гарновского. Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 1976. С. 176.
38. Межерский В. В., Олехнович Е. П., Дорофеев Г. Н. Успехи химии, **42**, 896 (1973).
39. Mezheritskii V. V., Wasserman A. L., Dorofeenko G. N. Heterocycles, **12**, 51 (1979).
40. Balaban A. T., Dinculescu A., Dorofeenko G. N., Fischer G. W., Koblik A. V., Mezheritskii V. V., Schroth W. Pyrylium salts. Synthesis, Reactions and Physical Properties, in: Advances in Heterocyclic Chemistry A. R. Katritzky (Ed), Suppl. 2, p. 434. Academic Press, New York-London (1982).
41. Межерский В. В., Дорофеев Г. Н. Журн. орг. химии, **3**, 1533 (1967).
42. Дорофеев Г. Н., Межерский В. В. Журн. орг. химии, **4**, 1305 (1968).
43. Межерский В. В., Дорофеев Г. Н. Журн. общей химии, **40**, 2459 (1970).
44. Дорофеев Г. Н., Межерский В. В., Лопатина Н. А. Хим. гетероцикл. соедин., 238 (1968).
45. Дорофеев Г. Н., Межерский В. В., Лопатина Н. А. Хим. гетероцикл. соедин., 1112 (1971).
46. Межерский В. В., Вассерман А. Л., Дорофеев Г. Н. Хим. гетероцикл. соедин., 1163 (1972).
47. Дорофеев Г. Н., Ткаченко В. В., Межерский В. В., Лопатина Н. А. Хим. гетероцикл. соедин., 1020 (1973).
48. Дорофеев Г. Н., Межерский В. В., Рябухин Ю. И., Олехнович Е. П. Хим. гетероцикл. соедин., 1314 (1973).
49. Дорофеев Г. Н., Ткаченко В. В., Межерский В. В. Журн. орг. химии, **12**, 432 (1976).

50. Дорофеев Г. Н., Ткаченко В. В., Яковенко В. И., Межерский В. В., Оганесян Э. Т. Хим. гетероцикл. соедин., 187 (1977).
51. Дорофеев Г. Н., Шинкаренко А. Л., Лисевичкая Л. И., Казаков А. Л., Пыщев А. И., Межерский В. В. Хим. гетероцикл. соедин., 857 (1974).
52. Дорофеев Г. Н., Шинкаренко А. Л., Казаков А. Л., Пыщев А. И., Межерский В. В. Хим. природн. соедин., 160 (1974).
53. Дорофеев Г. Н., Шинкаренко А. Л., Лисевичкая Л. И., Межерский В. В., Казаков А. Л., Жданов Ю. А. Научн. докл. высшей школы. Биологич. науки, 35 (1975).
54. Дорофеев Г. Н., Ткаченко В. В., Межерский В. В. Хим. гетероцикл. соедин., 465 (1975).
55. Казаков А. Л., Курдюбова Л. Г., Пономарев В. Д., Межерский В. В. Журн. прикл. химии, **48**, 1872 (1975).
56. Межерский В. В., Жуковская О. Н., Ткаченко В. В., Дорофеев Г. Н. Хим. гетероцикл. соедин., 1693 (1977).
57. Межерский В. В., Ткаченко В. В., Жуковская О. Н., Дорофеев Г. Н. Журн. орг. химии, 14, 1986 (1978).
58. Межерский В. В., Ткаченко В. В., Жуковская О. Н., Дорофеев Г. Н. Журн. орг. химии, 15, 662 (1979).
59. Межерский В. В., Жуковская О. Н., Ткаченко В. В., Дорофеев Г. Н. Журн. орг. химии, 17, 1747 (1981).
60. Дорофеев Г. Н., Ткаченко В. В. Журн. орг. химии, **8**, 2188 (1972).
61. Дорофеев Г. Н., Ткаченко В. В. Журн. орг. химии, **8**, 2202 (1972).
62. Ткаченко В. В., Межерский В. В. Журн. орг. химии, 21, 455 (1985).
63. Межерский В. В., Ткаченко В. В., Пикус А. Л. Журн. орг. химии, **22**, 1487 (1986).
64. Межерский В. В., Ткаченко В. В. Журн. орг. химии, **31**, 72 (1995).
65. Ткаченко В. В., Трегуб Н. Г., Князев А. П., Межерский В. В. Журн. орг. химии, **26**, 638 (1990).
66. Межерский В. В., Пикус А. Л., Трегуб Н. Г. Журн. орг. химии, **28**, 764 (1992).
67. Тюрин Р. В., Милов А. А., Безуглов А. Н., Антонов А. Н., Миняева Л. Г., Межерский В. В. Журн. орг. химии, 43, 1474 (2007).
68. Межерский В. В., Жуковская О. Н., Ткаченко В. В., Дорофеев Г. Н. Журн. орг. химии, 17, 2002 (1981).
69. Межерский В. В., Миняева Л. Г., Голянская О. М. Журн. орг. химии, 28, 1187 (1992).
70. Миняева Л. Г., Межерский В. В., Голянская О. М. Журн. орг. химии, **30**, 258 (1994).

71. Голянская О. М., Миняева Л. Г., Межерский В. В. Журн. орг. химии, **30**, 1030 (1994).
72. Голянская О. М., Волошин Н. А., Чернышев А. В., Дубоносов А. Д., Метелица А. В., Межерский В. В., Брень В. А. Журн. орг. химии, **44**, 608 (2008).
73. Межерский В. В., Ткаченко В. В., Жуковская О. Н., Елисеевич Д. М., Дорофеенко Г. Н. Журн. орг. химии, **17**, 627 (1981).
74. Морковник А. С., Панов В. Б., Елисеевич Д. М., Межерский В. В. Журн. орг. химии, **19**, 1984 (1983).
75. Елисеевич Д. М., Межерский В. В., Дорофеенко Г. Н. Журн. орг. химии, **17**, 1751 (1981).
76. Межерский В. В., Пикус А. Л., Спасов А. А., Островский О. И., Дудченко Г. П., Косолапов В. А. Хим.-фарм. журн., **15** (1998).
77. Межерский В. В., Миняева Л. Г., Тюрин Р. В. Изв. Акад. наук. Сер. хим., **777** (2005).
78. Межерский В. В., Миняева Л. Г., Голянская О. М., Тюрин Р. В., Борбулевич О. Я., Бородин Г. С., Антонов А. Н. Журн. орг. химии, **42**, 293 (2006).
79. Межерский В. В., Елисеевич Д. М., Дорофеенко Г. Н. Журн. орг. химии, **17**, 2444 (1981).
80. Елисеевич Д. М., Межерский В. В., Дорофеенко Г. Н. Журн. орг. химии, **18**, 415 (1982).
81. Елисеевич Д. М., Межерский В. В., Панов В. Б., Казаков А. Л. Журн. орг. химии, **20**, 1474 (1984).
82. Межерский В. В. // В: Азотистые гетероциклы и алкалоиды / под ред. В. Г. Карцева, Г. А. Толстикова. Т. 1. М.: Иридиум-пресс, 2001. С. 603.
83. Межерский В. В. // Научная мысль Кавказа. / под ред. Ю. А. Жданова. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2001. С. 110.
84. Межерский В. В., Тюрин Р. В., Миняева Л. Г. Журн. орг. химии, **37**, 548 (2001).
85. Тюрин Р. В., Косыгина О. Н., Межерский В. В. Журн. орг. химии, **45**, рег. № 250/08 (2009).
86. Межерский В. В., Тюрин Р. В., Миняева Л. Г., Антонов А. Н., Задорожная А. П. Журн. орг. химии, **42**, 1473 (2006).
87. Тюрин Р. В., Задорожная А. П., Антонов А. Н., Межерский В. В. Журн. орг. химии, **44**, 1680 (2008).
88. Тюрин Р. В., Миняева Л. Г., Межерский В. В. Журн. орг. химии, **40**, 1349 (2004).
89. Тюрин Р. В., Антонов А. Н., Миняева Л. Г., Межерский В. В. Журн. орг. химии, **41**, 237 (2005).

90. Тюрин Р. В., Антонов А. Н., Миняева Л. Г., Межеричкий В. В. Журн. орг. химии, 40, 1874 (2004).
91. Межеричкий В. В., Антонов А. Н., Милов А. А., Лысенко К. А. Журн. орг. химии, 45, рег. № 40/09 (2009).
92. Антонов А. Н., Тюрин Р. В., Миняева Л. Г., Межеричкий В. В. Журн. орг. химии, **43**, 1005 (2007).
93. Антонов А. Н., Тюрин Р. В., Лысенко К. А., Смольяков А. Ф., Межеричкий В. В. Журн. орг. химии, **44**, 1074 (2008).

А. В. Чернышев, А. В. Метелица

НИИ физической и органической химии
Южного федерального университета,
Российская Федерация.
344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2.
Факс: (8632) 434667. E-mail: photo@ipoc.rsu.ru

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СПИРОПИРАНОВ И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

Введение

В НИИ физической и органической химии ЮФУ систематические исследования различных типов спироциклических молекулярных систем ведутся под руководством академика РАН В. И. Минкина, начиная с 70-х годов XX в. За это время накоплен большой опыт в разработке методик синтеза и изучении структурных и энергетических механизмов фотохимических реакций спироциклических фотохромных соединений как известных классов – спиропиранов, спирооксазинов, так и новых оригинальных систем, впервые полученных в НИИ ФОХ, – спироперимидинов, бис-хелатных комплексов.

Спиропираны – старейший и наиболее изученный класс органических фотохромных соединений. Фотохромные свойства спиропиранов были впервые описаны в 1952 г. Фишером и Гершбергом [1] и независимо от них в 1953 г. Шодэ с сотрудниками [2]. А уже спустя десять с лишним лет пионерская работа Филиппа [3] положила начало изучению координационных свойств спиропиранов. Следует отметить, что за прошедшее время основные достижения в химии спиропиранов, а также их структурных аналогов – спирооксазинов и хроменов – были

связаны практически только с исследованием энергетики и механизмов фотохромных превращений, изучением спектральных свойств и строения изомерных форм, приложению полученных данных к задачам молекулярной электроники, оптобиоэлектроники, транспортным системам и катализу [4–9].

Бесцветную циклическую форму спиропиранов можно перевести в окрашенную хиноидно-цвиттер-ионную в результате валентной фото- или термической изомеризации. Смещение равновесия между двумя изомерными формами спиропиранов может индуцироваться также определенными химическими агентами, в частности катионами металлов [10], за счет стабилизации одной из форм в виде комплексного соединения. Наблюдаемое при этом изменение окраски реакционной смеси по формальным признакам можно отнести к ионохромному эффекту. Однако ионохромизм спиропиранов существенно отличается от ионохромного эффекта в других классах органических соединений. В типичных ионохромах связывание металла в комплекс приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле лиганда и, как следствие, изменению его спектральных свойств [11, 12]. В случае спиропиранов связывание иона металла индуцирует изменение структуры исходного лиганда. Образующийся при этом комплекс по спектральным свойствам отличается как от исходной молекулы, так и от ее метастабильного изомера. Другой ключевой особенностью ионохромных превращений спиропиранов является возможность управления комплексообразованием с помощью внешних воздействий, в частности света, что невозможно в случае обычных ионохромов. С помощью света можно генерировать координационно-активную форму соединения или наоборот вызывать декомплексобразование. В последнее время резко возросло число работ, посвященных исследованию комплексообразования спиропиранов и их аналогов с различными субстратами. Это открывает широкие перспективы применения спиропиранов в новых областях. Тематика данных работ простирается от стабилизации фотоиницированных окрашенных форм и цветной печати [13–16] до создания фотодинамических хемосенсоров для анализа следовых количеств специфических аналитов в растворе, основанных на дистанционном контроле процесса связывания аналита с активной поверхностью химических сенсоров в масштабе реального времени [17–23].

1. Классификация комплексов спиропиранов

Можно выделить два основных типа комплексообразования. Исторически первым, и поэтому наиболее многочисленным, является тип комплексообразования, при котором атом кислорода мероцианинового изомера образует координационную связь с субстратом. Движущей силой в развитии этого направления послужило стремление увеличить термодинамическую устойчивость фотоиндуцированного изомера за счет координации, как правило, с ионами металлов. Спиропираны данного типа демонстрируют иохромный эффект. Настоящий обзор посвящен данному типу комплексов.

Следует отметить второй случай комплексообразования, при котором ион металла связывается с периферийным координационным фрагментом, не затрагивая мероцианиновый атом кислорода. К такому типу можно отнести спиропираны, содержащие различные координирующие группы вне непосредственной близости к фенолятному атому кислорода, а также, с некоторым приближением, немногочисленные π -комплексы.

2. Комплексы спиропиранов, не содержащих дополнительных донорных групп

Равновесие в основном состоянии между спироциклической и мероцианиновой формами (схема 1) по Рейхарду [24, 25] является типичным примером внутримолекулярного льюисовского кислотно-основного равновесия. Положение этого равновесия зависит от сольватирующей способности растворителя по отношению к изомерным формам, а также льюисовской «кислотности» и «основности» гетеренового и пиранового фрагментов молекулы. Качественно это иллюстрирует влияние заместителей на относительную устойчивость взаимопревращающихся изомеров. Известно [5, 26], что введение электроноакцепторных заместителей (NO_2 , SO_3H , CN и др.) в бензопирановый фрагмент, понижающее основность пиранового атома кислорода, ведет к увеличению устойчивости мероцианиновой формы. Аналогичное действие оказывает введение электронодонорных заместителей в гетереновый фрагмент молекулы,

способствующих делокализации положительного заряда, возникающего после раскрытия пиранового цикла.

Наличие в структуре мероцианинового изомера атома кислорода с частичным отрицательным зарядом делает его потенциальным лигандом в реакциях комплексообразования с катионами металлов (схема 1).

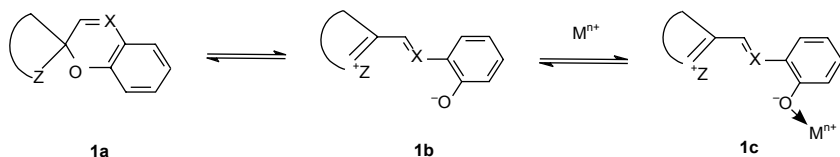


Схема 1

При этом процесс $1b + M^{n+} \rightarrow 1c$ есть типичный пример *межмолекулярного* льюисовского кислотно-основного взаимодействия, которое конкурирует с *внутримолекулярным* кислотно-основным взаимодействием $1b \rightarrow 1a$ (см. схему 1). В случае широко известного спиропирана 1',3',3'-триметил-6-нитро-спиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолина] (6-нитроBIPS) **2** [27, 28] устойчивость комплекса **2C** крайне низкая и процесс $2b \rightarrow 2a$ преобладает (схема 2). Поэтому в равновесных условиях комплекс наблюдается лишь в присутствии большого избытка соли металла. О его образовании судят по гипсохромному сдвигу полосы поглощения и увеличению времени жизни окрашенной формы, генерируемой при облучении раствора спиропирана в присутствии соли металла.

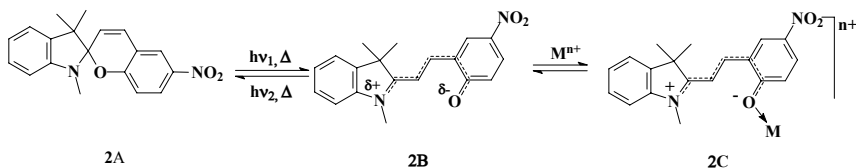
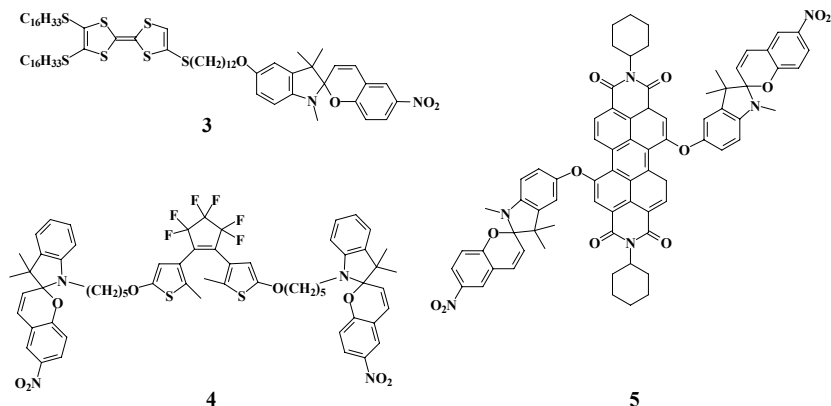


Схема 2

В литературе описан ряд примеров комплексообразования ионов металлов со спиропирановым фрагментом, не имеющим дополнительных координирующих центров и входящим в состав сложных молекул **3–5**. Процессы наблюдаются в присутствии избытка ионов металла и приводят к появлению ряда интересных эффектов.

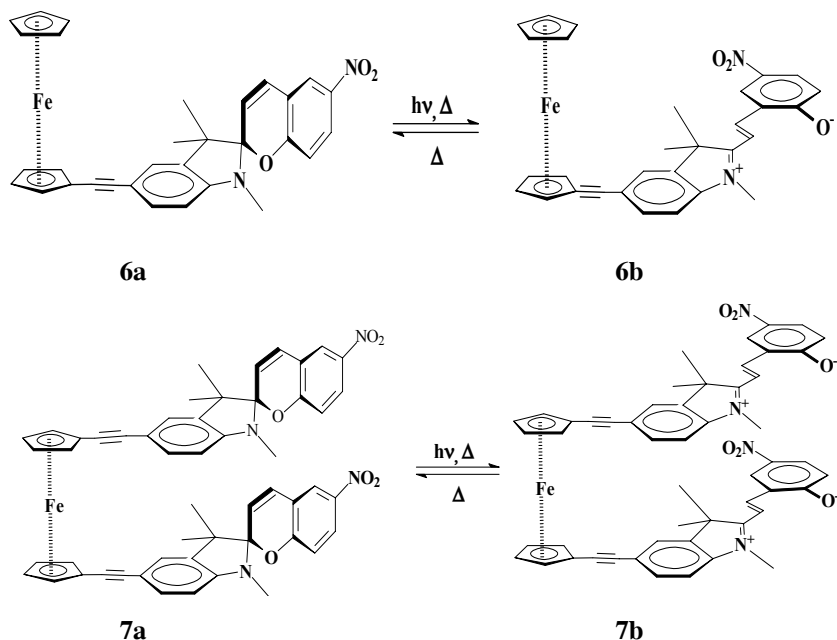


В *диаде 3*, образованной из электрооактивного тетратиафульваленового и фотохимически активного спиропиранового фрагментов, редокс состояние тетратиафульваленового модуля в присутствии окислителя Fe(III) зависит от фотомодулируемого состояния (спиропиран-мероцианин) спиропирановой части диады вследствие взаимодействия иона металла с мероцианиновым изомером, и, таким образом, реакция переноса электрона от электрооактивной части на окислитель модулируется фотохимически активной компонентой [29].

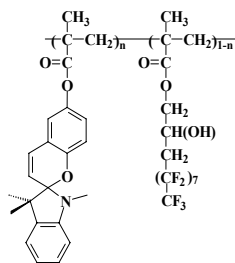
Мультимодовое переключение сложной диады **4**, синтезированной корейскими учеными [30], достигается, помимо физического воздействия (УФ или видимое облучение), также с помощью обратимого химического воздействия (добавка кислоты и/или ионов Fe(III)) именно за счет взаимодействия фенолят-аниона открытой формы спиропирановых фрагментов с катионами.

Поведение соединения **5**, состоящего из периленового фрагмента и двух спиропирановых компонент, может рассматриваться, по мнению авторов [31, 32], как логический элемент, выполняющий операцию «И». В отсутствии внешнего воздействия вследствие сопряжения в основном состоянии между периленовым и спиропирановыми компонентами флуоресценция периленового фрагмента практически не наблюдается. И лишь при одновременном воздействии УФ облучения, а также добавке кислоты и соли Fe(III) (три логические «1» на трех входах элемента) появляется яркая флуоресценция периленовой части (логическое «1» на выходе элемента).

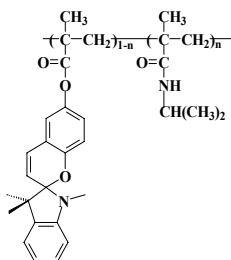
Синтез и фотохромные свойства ферроценсодержащих моно- и бисспиропиранов **6** и **7** в отсутствие и присутствии солей металлов описаны в [33]. Авторами показано, что добавка солей Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} и Zn^{2+} к растворам **6** и **7** в этаноле приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения фотоиндуцированного мероцианинового изомера и увеличению его времени жизни, что свидетельствует о наличии взаимодействия между катионом металла и пара-нитрофенолятным анионом открытой формы. В то же время ионы Co^{2+} по-разному модифицируют спектральные свойства мероцианинов **6** и **7**. Для **6b** в спектре поглощения наблюдается полоса с максимумом в области 400–450 нм, тогда как для бис-спиропиран производного **7b** характерно наличие в спектре дополнительной длинноволновой полосы, что, по мнению авторов, может быть следствием связывания иона кобальта одновременно двумя пара-нитрофенолятными анионами.



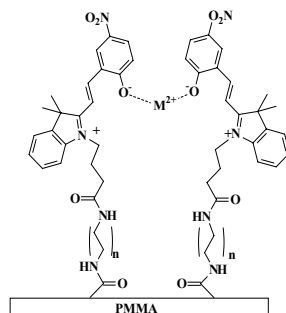
Комплексообразование спиропиран-содержащих сополимеров **8** [34] и **9** [35] с ионами свинца фотообратимо при облучении видимым светом в водно-метанольном и водном растворах для **8** и **9** соответственно.



8



9

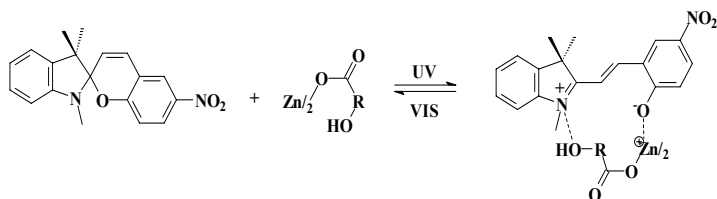


10

Сополимер **9**, в отличие от **8**, растворим в воде и термочувствителен – при температуре выше критической температуры растворения происходит выпадение твердого полимера в осадок, что создает предпосылки для создания эффективного адсорбента ионов металлов из водных сред, который затем можно легко отделить от водной фазы.

В работе [36] сообщается о ковалентной иммобилизации наиболее распространенного спиропирана 6-нитро-BIPS на оптически прозрачную полимерную подложку из полиметилметакрилата через алкиламидные цепочки, содержащие от 2 до 8 метиленовых групп (соединение **10**). Полученная композиционная пленка демонстрирует взаимодействие фотогенерируемого УФ облучением мероцианина с ионами кобальта, находящимися в растворе, с образованием комплекса. Эффективность данного процесса зависит от длины алкильной цепочки. Облучение видимым светом окрашенной пленки приводит к высвобождению ионов кобальта в раствор и переходу мероцианина в исходный координационно неактивный спироциклический изомер. Следует отметить, что это первый пример практической реализации пленочного фотодинамического сенсора на основе спиропирана, в то же время концентрационный диапазон работы данного сенсора (порядка 10^{-3} М) говорит о невысокой устойчивости образующегося комплекса.

Интересный способ стабилизации мероцианиновой формы спиропиранов [37] и спирооксазинов [38] предложен Одой. Эффект стабилизации достигается при взаимодействии биполярного мероцианина с амфотерными солями тяжелых металлов и нафтоиных кислот **11**:



11

Для ряда спиропиранов тиазольного ряда, не содержащих дополнительных координирующих групп, комплексы с хлоридами ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} выделены и охарактеризованы в твердой фазе [39]. Однако в рассмотренных выше работах вопрос о возможной структуре комплексов остается открытым.

3. Комплексы спиропиранов, содержащих дополнительные донорные группы

Устойчивость комплексов существенно возрастает, если в структуру молекулы спиросоединения вводят дополнительные донорные группы R (схема 3) таким образом, чтобы повысить дентантность мероцианина как лиганда.

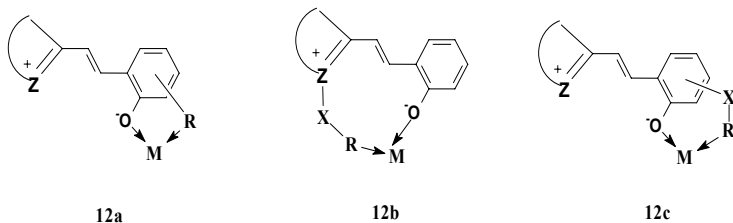


Схема 3

Со структурной точки зрения возможны два способа функционализации молекулы спиропирана, при которых донорные группы находятся в сопряжении с π -системой пиранового фрагмента молекулы (12a) или отделены от нее насыщенным мостиком (спейсером) X (12b, 12c). Основное отличие между этими двумя типами систем заключается в том, что в первом случае образуется комплекс только мероцианиновой

формы, так как координация иона металла с донорным атомом даже в спироформе приведет к суммарному электроноакцепторному влиянию данного атома на π -систему пиранового фрагмента и ослаблению связи $C_{\text{spiro}}-O$. Во втором случае связывание иона металла с донорной группой происходит независимо от того, в какой изомерной форме находится спиропиран, однако вследствие такой координации происходит повышение локальной концентрации иона металла [40] вблизи атома кислорода по сравнению с концентрацией в объеме раствора, что приводит к сдвигу равновесия в сторону комплекса мероцианинового изомера. Наиболее многочисленной группой соединений данного класса являются краун-содержащие спиропираны, спирооксазины, хромены.

Исторически первыми были синтезированы системы, в которых образуются только комплексы мероцианиновой формы. Эти же системы достаточно подробно изучены.

Как уже упоминалось ранее, первым примером спиропиранов, содержащих хелатирующий фрагмент, были хинолинспиропираниндолины [3] (схема 4). К настоящему времени синтезировано свыше 30 представителей этого класса соединений (табл. 1). Влияние ионов металлов на спектральные и фотохромные свойства качественно рассмотрено на примере нескольких соединений. В работах Филлипса и сотр. [3, 41] помимо синтеза сообщается о комплексообразовании соединений **13–16**, **31** с ионами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} в ацетоновом и этанольном растворах – добавка солей указанных катионов к практически бесцветным растворам спиропиранов при комнатной температуре приводит к появлению интенсивной окраски.

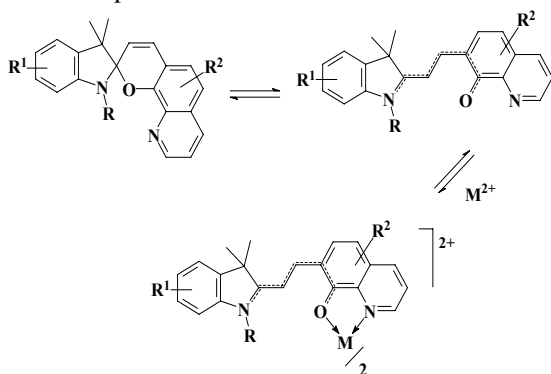


Схема 4

Таблица 1

Хинолинспиропираниндолины

№	R	R ¹	R ²	Лит.
13	Me	H	5-H	3, 19, 44, 45
14	Me	H	5-Me	3
15	Me	H	5-H	3
16	Et	H	5-Me	3, 43
17	Et	H	2-Me	41
18	Me	H	5-Br	41
19	Me	H	H	41
20	Et	H	H	41
21	n-Pr	H	5-Me	41
22	n-Pr	H	5-Cl	41
23	Me	5'-Cl	2-Me	41
24	Me	5'-F	H	41
25	Me	5'-F	5-Me	41
26	Me	7'-Me	H	41
27	Me	7'-Me	5-Me	41
28	Me	7'-Me	2-Me	41
29	Me	5'-Cl	H	41, 46, 47, 58
30	Me	5'-Cl	5-Me	41
31	Me	H	5-NO ₂	19, 20, 43, 45
32	Me	5'-NO ₂	H	44
33	Me	5'-Cl	5-Cl	46, 47, 58
34	Me	5'-OC ₁₆ H ₃₃	H	47
35	CH ₂ Ph	H	5-Cl	46, 47, 58
36	(CH ₂) ₂ OH	H	5-Cl	46, 47, 58
37	(CH ₂) ₂ COOH	H	5-Cl	46, 47, 58
38	Me	5'-COOH	5-Cl	46, 47, 58
39	Me	H	5-Br	46, 47
40	Me	5'-Cl	5-Br	46, 47
41	Me	5'-OC ₁₆ H ₃₃ H	5-Br	46, 47
42	CH ₂ Ph	H	5-Br	46, 47
43	(CH ₂) ₂ OH	H	5-Br	46, 47
44	(CH ₂) ₂ COOH	H	5-Br	46, 47

В дальнейших работах [19, 20, 42, 43] приводится более детальное исследование спиропиранов **13**, **31**. Спиропиран **13** в этанольном растворе находится преимущественно в циклической форме, напротив, спиропиран **31** практически полностью «открыт», что объясняется существенной поляризацией связи $C_{\text{spiro}} - O$ вследствие электроноакцепторного влияния нитро-группы в *пара*-положении к пирановому атому кислорода. Мероцианиновые формы обоих соединений обладают малоинтенсивной флуоресценцией в области 610 нм с квантовым выходом $\Phi_f \approx 0,0015$. Добавление в растворы данных спиропиранов солей металлов (Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) в соотношении 1 : 1 изменяет спектрально-люминесцентные свойства – резко увеличивается интенсивность флуоресценции (примерно в 10–14 раз) в случае ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , что связано, по мнению авторов, не столько со стабилизацией мероцианиновой формы в виде комплекса, сколько с более высоким квантовым выходом флуоресценции самого комплекса. В пользу данного предположения свидетельствуют факты практически полного тушения флуоресценции в случае комплексов с парамагнитными ионами Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Образующиеся комплексы **31** с ионами Zn^{2+} , в отличие от хеллатов Zn^{2+} на основе **13**, претерпевают термически обратимую фотодиссоциацию при облучении видимым светом, объясняемую уменьшением прочности связи мероцианин-металл вследствие поляризующего действия нитро-группы. Реакцию комплексообразования **31** с некоторыми ионами металлов авторы работы предлагают использовать в аналитической практике для флуоресцентного определения последних. Так, чувствительность реакции Zn^{2+} с **13** в этаноле составляет 6,5 ppb, а с **31** в бензоле 30 ppb [19]. Производные **13**, **31** были применены для спектрофотометрического определения следов тяжелых металлов в реактивном топливе [45].

Фотообратимость комплексообразования **13**, **31** с Zn в водно-ацетонитрильном (4:1) растворе продемонстрирована в работе [43] совокупностью спектрофотометрических и электрохимических данных.

Впервые углубленное изучение процессов комплексообразования хинолинспиропиранов проведено в НИИФОХ ЮФУ. Исследованы спектральные и кинетические свойства новых соединений **22**, **33–44** [46, 47]. Аннелирование пиридинового цикла к бензопирановому фрагменту приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения циклической

формы примерно на 30 нм – спироциклические изомеры спиропиранов **22**, **33–44** характеризуются полосами длинноволнового поглощения с максимумами в области 341–343 нм и значениями молярных коэффициентов экстинкции в них 4490 – 4930 л · моль⁻¹ · см⁻¹, положение и интенсивность которых практически не зависит от заместителей R¹, R², R³, а также от природы растворителя. Исключение составляют соединения **36**, **43**, существующие по данным ¹H ЯМР спектроскопии в основном в виде смеси изомерных (гидроксистирил)оксазолидиноиндолинов, находящихся преимущественно в *транс*-форме (**C**) и спироциклической форме (**A**) и лишь незначительно – в **B**-форме (схема 5). Максимумы полос поглощения (гидроксистирил)оксазолидиноиндолинов расположены при 336 нм с молярными коэффициентами экстинкции 6370 и 7060 л · моль⁻¹ · см⁻¹ для соединений **36** и **43** соответственно, и практически не зависят от природы растворителя.

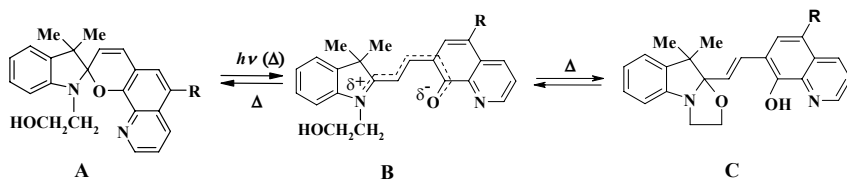


Схема 5

Добавление к практически бесцветным ацетоновым растворам соединений **22**, **33–44** растворов солей Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ приводит к существенным изменениям в спектрах поглощения, обусловленным образованием комплексных соединений ионов металлов с мероцианиновой формой (см. схему 4). В ближней УФ-области спектра наблюдается незначительное возрастание интенсивности поглощения, а в видимой части спектра – возникновение новых интенсивных полос поглощения, положение максимумов которых зависит от типа добавленных ионов. Максимумы полос поглощения комплексов Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ сдвинуты гипсохромно по отношению к полосе соответствующего мероцианинового изомера. Наибольший сдвиг наблюдается для растворов, содержащих ионы Cu²⁺. В случае комплексов Cd²⁺, Zn²⁺ наблюдается флуоресценция с квантовыми выходами, в 5–50 раз

превышающими эффективность флуоресценции мероцианиновых форм [46].

Образование как моно- так и бис-комплексов установлено совокупностью электронной абсорбционной спектроскопии (рис.1) и масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI) (рис.2) [58].

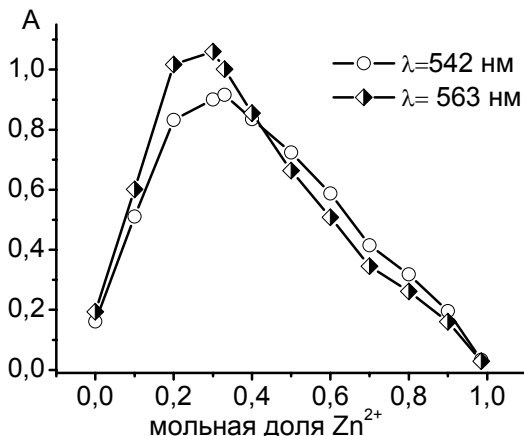


Рис. 1. Изомольярная диаграмма для системы 33 – Zn в ацетоне. $C = 3 \cdot 10^{-5}$ M [48]

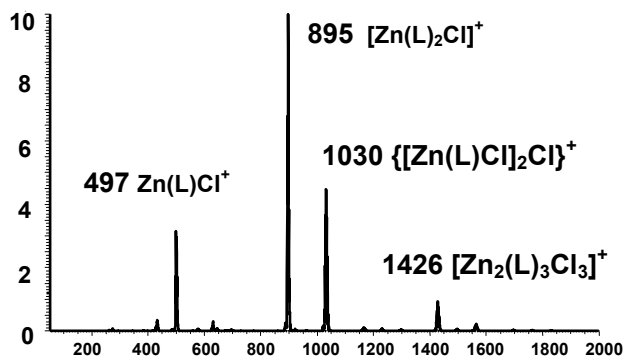


Рис. 2. Масс-спектр раствора 33 в ацетоне в присутствии ионов цинка [48]

На основе детального анализа равновесий в системе металл-спиропиран предложен новый подход к оценке устойчивости комплексов, учитывающий три типа частиц в растворе – спироциклическую форму, а также свободную и связанную в комплекс с ионом металла мероцианиновую форму. С использованием предложенного подхода методом молекулярно-абсорбционной спектроскопии определены эффективные константы устойчивости *моно*- и *бис*-комплексов мероцианиновых форм спиропиранов с ионами Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Наиболее устойчивы комплексы, образуемые ионами Cu^{2+} . Независимо от природы металла константа комплексообразования по второй ступени на 1–3 порядка меньше константы устойчивости комплекса 1 : 1. Установлено, что одним из факторов, определяющих устойчивость комплексного соединения и, следовательно, избирательность реакции комплексообразования, является таутомерное равновесие циклическая форма – мероцианин. Показано, что в ряду спиропиранов с одинаковым координационным центром функциональная зависимость эффективных констант комплексообразования от константы таутомерного равновесия спиропиран-мероцианин имеет максимум, положение которого определяется протеканием двух конкурирующих процессов – связыванием мероцианиновой формы в комплексное соединение и ее термической изомеризацией в спироциклическую форму (рис. 3) [48].

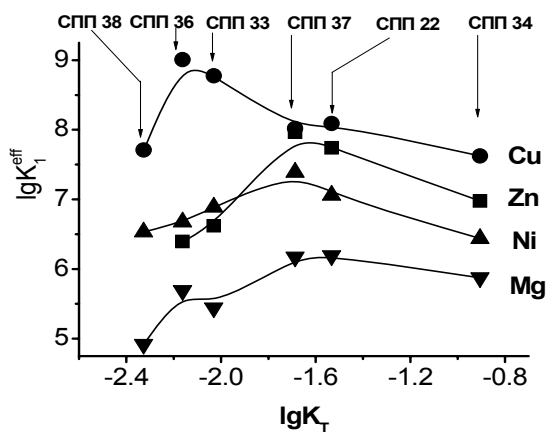


Рис. 3. Зависимость $\lg K_1^{\text{eff}}$ комплексных соединений 22, 33, 34, 36, 37, 38 с некоторыми катионами металлов от $\lg K_T$

Следующую хорошо изученную и многочисленную группу образуют спиропираны, содержащие в положении 8 бензопиранового фрагмента метокси-группу (схема 6, табл. 2):

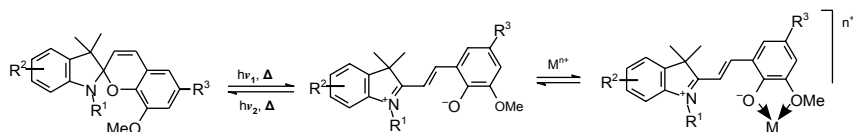


Схема 6

Таблица 2

8-метоксизамещенные спиропираны индолинового ряда

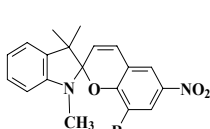
№	R ¹	R ²	R ³
45	Me	H	NO ₂
46	Ph	H	NO ₂
47	C ₂ H ₄ OH	H	NO ₂
48	Me	H	H
49	Me	H	CHO
50	Me	OMe	CHO
51	CH ₂ Ph	H	Br
52	CH ₂ Ph	H	NO ₂

Родоначальником данного ряда стало 6-нитро 8-метокси производное **45**, комплексообразование которого с ионами металлов впервые было описано в работах Чибисова и сотр. в [48–51]. Реакция комплексообразования сопровождается образованием интенсивной окраски раствора, при этом положение и интенсивность полос поглощения зависит от природы иона металла. В дальнейших работах проведено углубленное изучение комплексообразования и свойств образующихся комплексов. Исследована стехиометрия [52] комплексов; показано, что в широком концентрационном диапазоне в растворе существуют только комплексы состава 1:1. Подробно изучена кинетика реакции комплексообразования

с помощью методов остановленной струи [49] и импульсного фотолиза [51, 52, 54]. Оценены величины констант устойчивости исходя из кинетических данных, а также результатов спектрофотометрического титрования [53, 54] и исследования методом непрерывных измерений [52]. Фотоиницированные процессы в комплексах подробно исследованы в серии работ Чибисова и Гернера [53–56]. Установлено, что дезактивация электронно-возбужденного состояния комплексов протекает как фотофизическим, так и фотохимическим путем. Эффективность обоих процессов существенно зависит от природы центрального иона. Для комплексов диамагнитных катионов характерна слабая флуоресценция, интеркомбинационная конверсия в триплетное состояние, фосфоресценция, а также фотодиссоциация, протекающая из триплетного уровня. В комплексах с парамагнитными катионами (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) происходит эффективный безызлучательный процесс переноса энергии синглетного возбуждения на низлежащие уровни энергии катионов, вследствие чего в таких комплексах отсутствует люминесценция и фотодиссоциация. Из данных ЭПР исследования комплекса **45** с Cu^{2+} в ацетоне и водно-ацетоновой смеси сделан вывод о существовании нескольких форм комплексного соединения, разница между которыми может быть обусловлена, по мнению авторов, различным соотношением молекул ацетона, воды, а также противоионов во внутренней координационной сфере [57]. В работе [48] спиропиран **45** предложен в качестве органического люминесцентного реагента для количественного определения ионов Zn^{2+} и Y^{3+} в растворе (минимально определяемые концентрации $1 \cdot 10^{-7}$ и $4 \cdot 10^{-8}$ г/мл для Zn^{2+} и Y^{3+} соответственно).

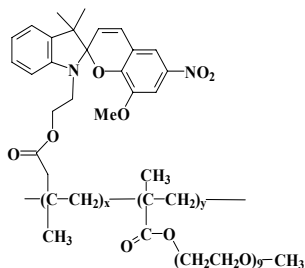
Изучение процессов комплексообразования серии спиропиранов **48–52** с ионами Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} выявило следующую особенность – наличие бис-комплексов фиксируется для производных, содержащих электронодонорные заместители в положении 5 индолинового фрагмента [58].

Свойства, аналогичные **45**, проявляют и другие 8-метоксипроизводные **46**, **47**, а также 8-аллил- и 8-карбометоксипроизводные **53**, **54** [53–56]. Фотомодулируемая ионная проводимость полимерного электролита на основе сополимера **55** и ZnCl_2 , обусловленная комплексообразованием ионов металла со спиропирановым фрагментом, описана в [59].

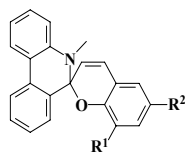


53: R = CH₂CH=CH₂,

54: R = COOCH₃



55



56: R¹ = OMe, R² = NO₂

57: R¹ = COOH, R² = H

Из спиропиранов фенантридинового ряда **56**, **57** только 8-метоксипроизводное **56** вступает в реакцию комплексообразования с ионами переходных и редкоземельных металлов в растворе [56]. По спектрально-кинетическим и люминесцентным свойствам образующиеся комплексы схожи с комплексами аналогичного спиропирана индолиновой серии.

Спиропиран-8'-карбоновая кислота **58** [60] существует практически полностью в виде мероцианина. В присутствии катионов Ni(II), Co(II), Zn(II), Mn(II) наблюдается образование комплексов типа **58 C**, которые при облучении светом термически обратимо генерируют спироформу. В случае ионов меди комплексообразование протекает далее с вытеснением протона и образованием устойчивого к облучению комплекса **58 D** (схема 7).

Синтезу и исследованию новых спиронафтопиранов **59**, **60** (схема 8), содержащих в положении 5'-дифенилоксазольный заместитель, посвящены работы сотрудников НИИФОХ ЮФУ [61, 62]. Авторами установлено, что введение в положение 5' нафтопирановой части молекулы дифенилоксазольного заместителя существенно модифицирует ее спектральные свойства. В электронных спектрах поглощения циклических форм соединений **59**, **60** по сравнению с незамещенным аналогом **61** присутствует дополнительная длинноволновая полоса поглощения с двумя слабозапрещенными максимумами в области 380–392 и 395–410 нм, природа которой связана с переносом заряда между нафтопирановым и дифенилоксазольным фрагментами. В отличие от спиропирана **61**, не проявляющего люминесцентных свойств в циклической форме, соединения **59**, **60** при 293 К обладают флуоресценцией, характеризу-

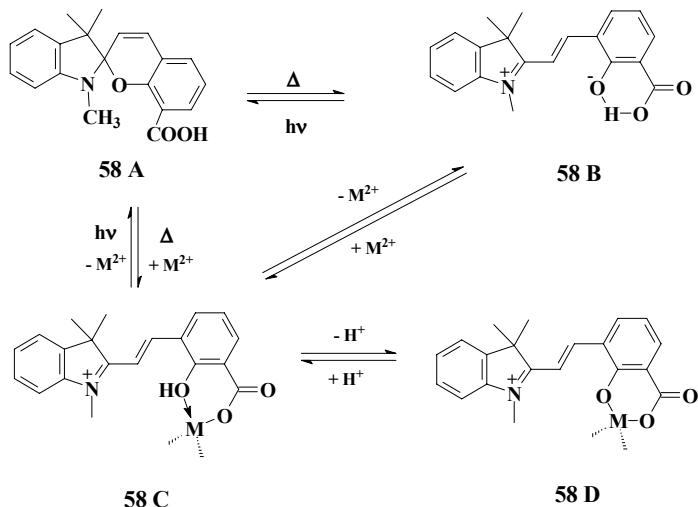


Схема 7

емой структурированной полосой с максимумами в области 420 и 446 нм. При 77 К наблюдается фосфоресценция спироциклической формы, характеризующаяся структурированными полосами с максимумами в области 574–576 и 625–626 нм. Существенные изменения происходят и в ионохромных свойствах. Соединения **59**, **60** в растворах образуют интенсивно окрашенные моно- и бис-комплексы мероцианиновой формы с ионами Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , характеризующиеся термодинамической устойчивостью ($\lg K_1 = 4.5\text{--}8.9$, $\lg K_2 = 4.0\text{--}6.0$). В отличие от **59**, **60** катиониндуцируемая изомеризация незамещенного спиропирана **61** наблюдалась только в присутствии ионов Zn^{2+} с образованием малоустойчивого комплекса ($\lg K_1 \sim 2$).

В спиропиранах бензоксазинонового ряда **62**, **63**, содержащих азометиновый и гидразоновый фрагменты в положении 8 бензопирановой части молекулы, комплексообразование не затрагивает пирановый атом кислорода и не приводит к стабилизации мероцианиновой формы, что можно объяснить очень высокой устойчивостью спироформы вследствие высокой льюисовской кислотности бензоксазинонового фрагмента [63].

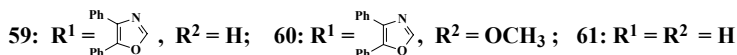
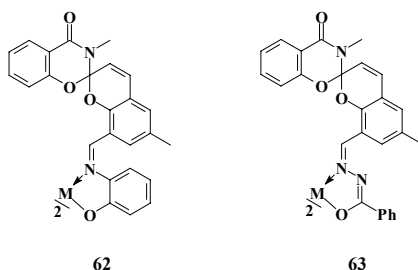


Схема 8



Изоэлектронные аналоги спиропиранов – спирооксазины – также способны в мероцианиновой форме связывать ионы металлов (схема 9). К настоящему времени синтезирована и исследована серия спирооксазинов **64–74**, содержащих хелатирующие группы, сопряженные с оксазиновым фрагментом молекулы (табл. 3).

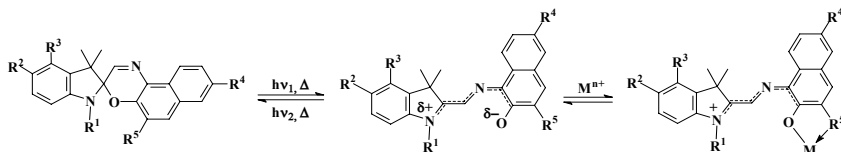


Схема 9

Таблица 3

Спирооксазины, содержащие хелатирующий фрагмент

№	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Лит.
64	Me	H	H	H	H	64, 65
65	Me	H	H	SO ₃ ⁻	SO ₃ ⁻	64
66	Me	OMe	H	SO ₃ ⁻	SO ₃ ⁻	64
67	Me	H	H	H	OMe	64
68	Me	H	H	H	2-(1,3-бензтиазолил)	70, 72
69	Bu	H	H	H	2-(1,3-бензтиазолил)	70, 72
70	Me	бензо			2-(1,3-бензтиазолил)	70, 72
71	Bu	бензо		H	70, 71	70, 72
72	Me	H	H	H	ОН	70, 71, 73
73	Me	H	H	H	OMe	70, 71, 73
74	Bu	H	H	H	ОН	70, 71, 73

Соединения **65**, **66** [64] образуют комплексные соединения с ионами Cu²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺ в водном растворе при УФ облучении. Комплексообразование приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения и существенному увеличению времени жизни окрашенной формы. Менее эффективно протекает взаимодействие с ионами Cd²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, Co²⁺. При облучении видимым светом образующиеся комплексы эффективно диссоциируют. Спирооксазин **67** также образует комплексы с ионами Ni²⁺ в малополярных растворителях (дихлорэтано и ацетоне), однако комплексообразование приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения. В отличие от **65–67**, простейший спирооксазин **64** комплексов не образовывал. В [65] болгарские ученые сообщили о необратимой реакции спирооксазина **64** с ионами Cr³⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, протекающей в полярных растворителях – метаноле, этаноле и ацетонитриле при УФ облучении и приводящей к интенсивно флуоресцирующему продукту. Позднее, в работах [66, 67], было показано, что спирооксазины в присутствии ионов

металлов, проявляющих окислительные свойства, эффективно окисляются до интенсивно флуоресцирующих индолинооксазольных катионов; также в реакцию окисления вступают комплексы мероцианиновых форм спирооксазинов, при этом в качестве окислителя выступает кислород воздуха [68, 69] (схема 10):

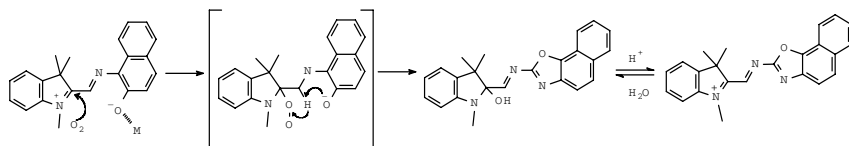
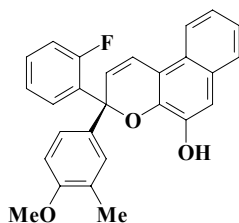


Схема 10

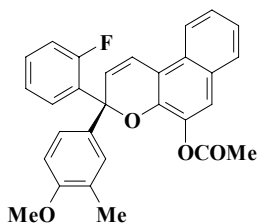
В этой связи комплексообразование спирооксазинов с ионами металлов представляется менее привлекательным направлением по сравнению с комплексообразованием спиропиранов, где побочных реакций не наблюдается. Тем не менее, в последнее время в литературе [70–73] описано несколько спирооксазиновых систем, образующих устойчивые комплексы. Комплексообразование 5'-гидроксизамещенных [71, 73] и 5'-бензтиазолилзамещенных [70, 72] спирооксазинов с катионами переходных металлов исследовано болгарскими учеными. В обоих случаях комплексообразование вызывает синий сдвиг полосы поглощения и значительно увеличивает время жизни окрашенной формы. Комплексы 5'-гидроксизамещенных спирооксазинов **72**, **74** неустойчивы и претерпевают деградацию в термических условиях. 5'-Бензтиазолилзамещенные спирооксазины **49–52** образуют устойчивые к термической деградации комплексы состава 1 : 1. Величины логарифмов констант комплексообразования лежат в пределах 5.28–6.48, а устойчивость возрастает в ряду Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} .

Фотохромные свойства и комплексообразование 5-гидроксизамещенных нафтопиранов **75**, **76** описаны в [21]. Показано, что **76** в мероцианиновой форме образует устойчивый комплекс с ионами Zn^{2+} состава 1:1 с константой устойчивости $1.1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}$. Комплекс проявляет фотохромные свойства – обратимо обесцвечивается при облучении светом с $\lambda \geq 420 \text{ нм}$. Комплексообразование с ионами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}

протекает менее эффективно. Соединение **75** образует гораздо менее устойчивые комплексы по сравнению с **76** (константа устойчивости с Zn^{2+} , оцененная из данных по кинетике обесцвечивания в присутствии соли цинка, составила $6 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$).

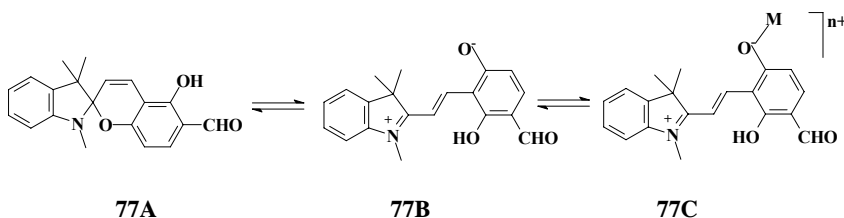


75



76

Фотохромизм и комплексообразование 5'-гидрокси-6'-формил-замещенного индолинового спиропирана **77** с ионами некоторых лантаноидов описано в [74]. Особенностью данного спиропирана является то, что его мероцианиновая форма является амбидентантным лигандом – теоретически, комплексообразование возможно как по фенолятному атому кислорода, так и по салицилатной группировке:



77A

77B

77C

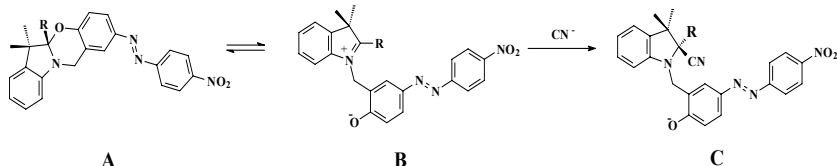
Тем не менее, авторами на основе анализа спектральных и кинетических данных комплексу приписана именно структура **77C**.

Следует отметить, что внимание исследователей было сосредоточено не только на изучении комплексообразования спиропиран- и спирооксазин-производных с ионами металлов. Так, дизайн спиропирана **78** предусматривает образование трех водородных связей между молекулой фотохрома и гуанозиновым производным [75]:

[illegible]

79

Интересный и в настоящее время пока единственный пример бистабильных органических молекул, в которых изомеризация из одной формы в другую вызывается анионами, описан в работах Раймо [77, 78]. В этом случае не фенолят-анион, а электрофильный индолиновый фрагмент окрашенной формы участвует в связывании с субстратом (схема 11).



80: R = Me, **81:** R = Ph

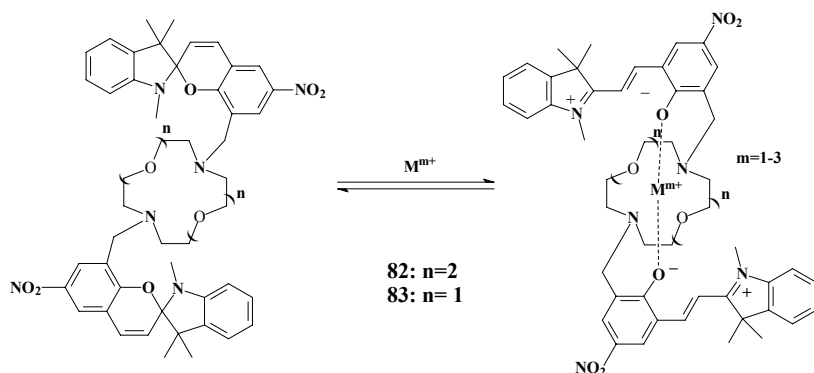
Схема 11

В исходных молекулах [1,3]-бензоксазиновых производных **80**, **81A** при комнатной температуре наблюдается процесс термического раскрытия оксазинового цикла с образованием открытого изомера **80**, **81B** и последующей быстрой реизомеризацией в исходную оксазиновую форму. Цианид-анионы атакуют электрофильный индолиновый катион метастабильной открытой формы, ингибируя рециклизацию оксазинового цикла. В результате происходит образование интенсивно окрашенных 4-нитрофенилазофенолятных производных **80**, **81C**. Особо примечательно, что на изомеризационное поведение **80**, **81** не влияют галогенид-анионы, что делает данные соединения весьма перспективным для аналитической химии цианидов.

Фотохромные спирогетероциклические молекулы, содержащие несопряженные с π -системой пиранового фрагмента координирующие группы, в основном представлены краунсодержащими спиропиранами, спиротиапиранами, спирооксазинами и хроменами. Данные системы интенсивно исследуются с середины 80-х годов XX в. и к настоящему времени основные достижения в этой области отражены в ряде обзоров [10, 79–84].

Интересные свойства проявляют соединения, в которых несколько спиропирановых фрагментов связаны с краун-эфирным циклом. Комплексообразование спиропирана **82** было изучено методами молекулярной абсорбционной спектроскопии, масс-спектрологии с ионизацией электрораспылением, а также с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах

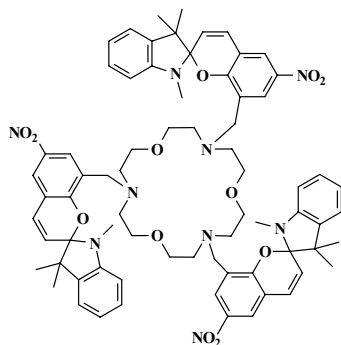
^1H , ^{139}La [85–87]. Установлена высокая селективность комплексообразования **82** по отношению к ионам двух- и трехзарядных катионов. При этом происходит изомеризация обоих спиропирановых фрагментов в соответствующие мероцианины и образование двух координационных связей иона металла с фенолятными атомами кислорода. Комплексообразование с ионами щелочных металлов вызывает изомеризацию только одного спиропиранового фрагмента.



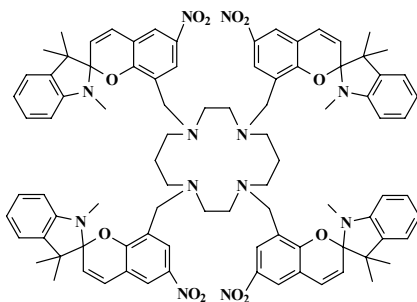
Авторами разработан метод определения эффективных констант устойчивости комплексов с помощью техники масс-спектропии с ионизацией электрораспылением. Исследовалась способность к комплексообразованию спиропиранов **82**, **83** по отношению к катионам Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} в темновых условиях и при стационарном облучении видимым светом. В сравнительных экспериментах использовали монокраунзамещенный спиропиран **84**. Установлено, что константы устойчивости комплексов *бис*-спиропиранов возрастают на несколько порядков в ряду Na^+ , Li^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} , в то время как для соединения **84** устойчивость комплексов с перечисленными катионами примерно одинакова [87]. Существенное влияние на устойчивость комплексов оказывает облучение видимым светом. Так, оказалось, что в фотостационарном состоянии стабильность комплексов *бис*-спиропиранов падает на 1,5–5 порядков по сравнению с термически равновесным состоянием [88]. Установлена высокая селективность и эффективность транспорта ионов лития через жидкую мембрану, содержащую **82**, в сравнении с другими щелочными катионами [89]. При этом эффективность ионного транспорта может в

широком интервале модулироваться путем облучения органической мембранной фазы УФ- или видимым светом, а также изменением величины градиента pH между исходной и конечной водными фазами. Существенно возрастает эффективность транспорта ионов, если производится одновременное облучение УФ- и видимым светом границ раздела мембранной фазы с исходной и конечной водными фазами соответственно.

Возможность жидкостной экстракции катионов металлов Li^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , La^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} из водной фазы в органическую с помощью *трис*- и *тетракис*-спиробензопиран производных **85** и **86** изучена в работе [90].



85

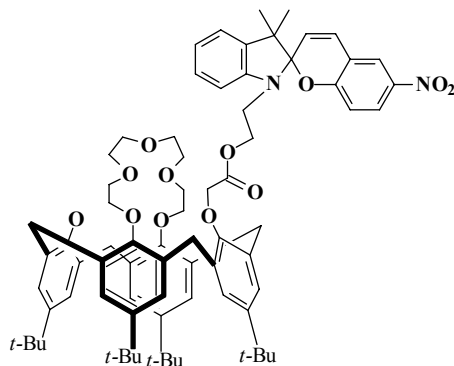


86

Показано, что в темновых условиях реагентами **85**, **86** экстрагируются только ионы Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} в виде ассоциатов состава $\text{Mn}^+ : \text{L} : \text{X}_n$. Соответствующие константы экстракции достоверно определены для Cu^{2+} , Ag^+ и составили $10^{9.7}$, $10^{8.2}$ и $10^{9.2}$, $10^{5.9}$ для **85** и **86** соответственно. При облучении органической фазы УФ светом возрастает экстракционная способность **85** и **86** в отношении Cu^{2+} , в то время как экстракция Ag^+ с помощью **85** при УФ облучении заметно ухудшается. Влияние облучения на экстракцию *тетракис*(спиробензопиран)-тетрааза-14-краун-4,3 ионов Ag^+ незначительно. Таким образом, на примере *трис*(спиробензопиран)-триаза-18-краун-6 продемонстрирована возможность переключения селективности экстракции ионов тяжелых металлов при помощи УФ света.

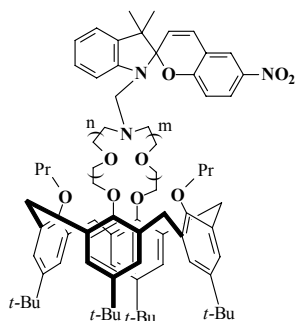
В последнее время в печати появился ряд работ, посвященных синтезу и исследованию фотохромных и координирующих свойств супрамолекул,

в которых ковалентно связаны через насыщенный мостик каликсарен и фотохромная единица – молекула спиропирана или хромена.

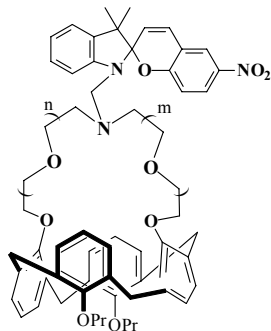


87

Так, в работе [91] сообщается о синтезе и исследовании фотохромных свойств спиропирана **87**, содержащего фрагмент 1,3-каликс[4]краун-5. Показано, что комплексообразование ионов металлов с фрагментом 1,3-каликс[4]краун-5 мало влияет на фотохромные свойства спиропирановой единицы ввиду большого расстояния между координационным сайтом и хромофором. В отличие от **87**, недавно синтезированные соединения **88** и **89** демонстрируют катион-индуцированную изомеризацию спиропиранового фрагмента в отсутствие облучения [92].



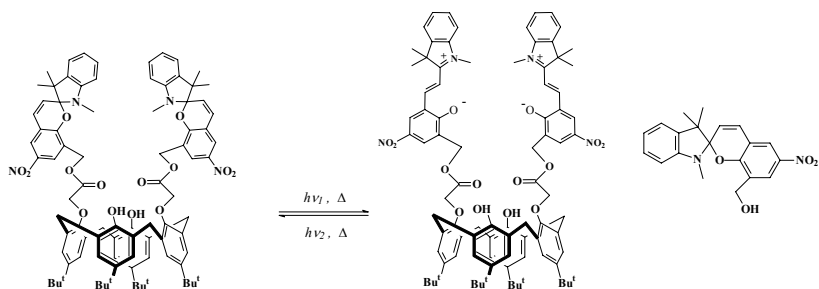
88



89

В присутствии ионов щелочноземельных (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), переходных (Zn^{2+} , Cu^{2+}) металлов, а также ионов свинца наблюдается окрашивание растворов указанных соединений. Исходя из кинетических измерений было установлено, что соединения с *кон*-конформацией каликсаренового фрагмента **88** обладают большим сродством к указанным ионам металлов по сравнению с *альт*-конформерами **89**. Помимо этого, селективность комплексообразования также определяется размерами полости краун-эфира.

В соединении **90** два фрагмента спиропирана соединены через сложноэфирную цепочку с каликс[4]ареном [93]. Соединение **90**, как и 8-гидроксиметилден замещенный спиропиран **91**, используемый в сравнительных экспериментах, проявляет фотохромные свойства при комнатной температуре. Различия в поведении проявляются в присутствии в растворе катионов металлов. Так, добавка эквимольного количества солей Ca^{2+} , Mg^{2+} к раствору **90** в ацетонитриле приводит к небольшому увеличению оптической плотности в видимой области спектра, гипсохромному сдвигу полосы поглощения, а также уменьшению константы скорости термической реакции циклизации. Это обусловлено стабилизацией окрашенной формы указанными ионами. В присутствии в растворе катионов редкоземельных элементов, в особенности Eu^{3+} , наблюдается 6–9-кратное возрастание оптической плотности и существенный гипсохромный сдвиг полосы поглощения на 68–84 нм по отношению к несвязанному мероцианину, что может свидетельствовать о полной стабилизации мероцианиновой формы в виде соответствующего комплекса [93]. В отличие от соединения **90**, влияние катионов металлов на фотохромное поведение спиропирана **91** выражено в меньшей степени, отмечается существенная стабилизация мероцианина только в присутствии ионов Eu^{3+} .

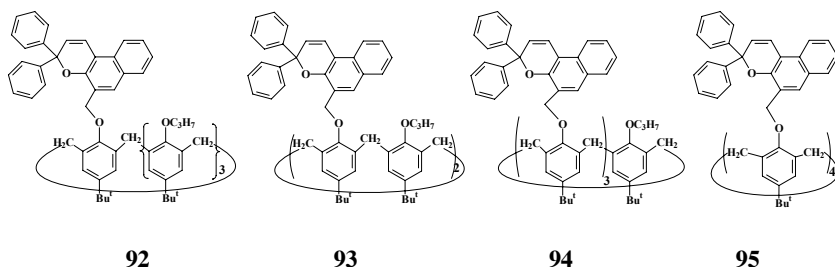


90

91

Комплекс **90** с Eu^{3+} обладает интересными люминесцентными свойствами. В отличие от слабой флуоресценции мероцианина с максимумом при 637 нм для комплекса наблюдается интенсивная люминесценция с максимумом 616 нм, схожая с f-f люминесценцией несвязанного катиона Eu^{3+} , но с более широкой полосой. При облучении комплекса видимым светом интенсивность люминесценции резко падает. Авторы объясняют этот эффект внутримолекулярным переносом заряда от лиганда к металлу, вследствие чего полоса люминесценции комплекса уширена. Наиболее эффективен этот процесс в случае мероцианина, когда есть электростатическое взаимодействие между Eu^{3+} и молекулой. Облучение приводит к изомеризации мероцианиновых фрагментов в спироформу, π^* -уровень которой существенно выше возбужденных уровней Eu^{3+} и перенос энергии становится маловероятным.

Подробно изучена серия каликс-аренов **92–95**, содержащих от одного до четырех фрагментов 2,2-дифенил-2Н-хромена [89].



Благодаря координирующей способности каликс-аренового фрагмента существенно облегчается фотоизомеризация соединений **92–95** в присутствии катионов щелочных и щелочноземельных металлов вследствие увеличения локальной концентрации ионов металла вблизи хроменого фрагмента. С другой стороны, хроменные фрагменты влияют на координирующую способность каликс-ареновой части молекулы. В результате этого увеличение числа хроменных фрагментов при переходе от соединения **92** к **95** ведет к росту координирующей способности в ряду от Li^+ к Ba^{2+} , что проявляется в существенном облегчении фотоизомеризации, а также батохромном сдвиге полосы поглощения окрашенной формы в присутствии данных катионов.

Литература

1. *Fischer E., Hirshberg Y.* Formation of coloured forms of spirans by low-temperature irradiation // *J. Chem. Soc.* – 1952. – P. 4522–4524.
2. *Chaude O., Rumpf P.* // *Compt. Rend.* – 1953. – Vol. 236. – P. 697–707.
3. *Phillips J. P., Mueller A., Przystal F.* Photochromic chelating agents // *J. Am. Chem. Soc.* – 1965. – Vol. 87. – P. 4020–4021.
4. *Durr H., Bouas-Laurent H.* Photochromism-molecules and systems. Elsevier – Amsterdam, Oxford. – 1990. – P. 493.
5. *Bertelson R. C.* // *Crano J. C., Guglielmetti R. J.* Organic photochromic and thermochromic compounds. – V. 1. – Kluwer Academic/Plenum Publishers. – New York. – 1999.
6. *Minkin V. I.* Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104. – P. 2751–2776.
7. *Lokshin V. A., Samat A., Metelitsa A. V.* Spirooxazines: synthesis, structure, spectral and photochromic properties // *Russ. Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 71. – P. 893–916.
8. *Kawata S., Kawata Y.* Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100. – P. 1777–1780.
9. *Bercovic G., Krongauz V., Weiss V.* Spiropyrane and Spirooxazine for Memories and Switches // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100. – P. 1741–1753.
10. *Inouye M.* Artificial signaling receptors for biologically important chemical species // *Coord. Chem. Rev.* – 1996. – Vol. 148. – P. 265–283.
11. *Rurack K.* Flipping the light switch ‘ON’ — the design of sensor molecules that show cation-induced fluorescence enhancement with heavy and transition metal ions // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2001. – Vol. 57. – P. 2161–2195.
12. *Callan J. F. A., Silva P. de, Magri D. C.* Luminescent sensors and switches in the early 21st century // *Tetrahedron.* – 2005. – Vol. 61. – P. 8551–8588.
13. *Robillard; Jean J. A.* Photosensitive compositions for direct positive color photography // *United States Patent 4, 725, 527.* – 1988.
14. *Robillard; Jean J. A.* Direct dry negative color printing process and composition // *United States Patent 5, 053, 320,* – 1991.
15. *Kitao Teijiro.* Image Receptor for Sublimable Transfer-type thermal Recording // *Japan Patent 01–285218.* – 1989.
16. *Ujiie Koji.* Photosensitive and heat-sensitive Composition // *Japan Patent 55–005430.* – 1989.
17. *Diamond D., Coyle S., Scarmagnani S., Hayes J.* Wireless Sensor Networks and Chemo-Biosensing // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108. – P. 652–679.

18. *Radu A., Scarmagnani S., Byrne R., Slater C., Lau K. T., Diamond D.* Photonic modulation of surface properties: a novel concept in chemical sensing // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 40. – P. 7238–7244.
19. *Winkler J. D., Bowen C. M., Michelet V.* Photodynamic Fluorescent Metal Ion Sensor with Parts per Billion Sensitivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120. – P. 3237–3242.
20. *Evans L., Collins G. E., Shaffer R. E., Michelet V., Winkler J. D.* Selective Metals Determination with a Photoreversible Spirobenzopyran // *Anal. Chem.* – 1999. – Vol. 71. – P. 5322–5327.
21. *Srauffer M. T., Weber S. G.* Optical Control of Divalent Metal Ion Binding to a Photochromic Catechol: Photoreversal of Tightly Bound Zn^{2+} // *Anal. Chem.* – 1999. – Vol. 71. – P. 1146–1151.
22. *Shao Na, Zhang Ying, Cheung Sin Man, Yang Rong Hua, Chan Wing Hong, Tain Mo, Ke An Li, Feng Liu.* Copper Ion-Selective Fluorescent Sensor Based on the Inner Filter Effect Using a Spiropyran Derivative // *Anal. Chem.* – 2005. – Vol. 77. – P. 7294–7301.
23. *Shao N., Yu Jin J., Wang H., Zhang Y., Yang R. H., Chan W. H.* Tunable Photochromism of Spirobenzopyran via Selective Metal Ion Coordination: An Efficient Visual and Ratioing Fluorescent Probe for Divalent Copper Ion // *Anal. Chem.* – 2008. – Vol. 80. – P. 3466–3475.
24. *Reichart C.* Solvent effects on the position of homogeneous chemical equilibria // *E. Wentrup-Byrne. Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry.* – Second ed. – VCH. – Weinheim. – 1988. – Chapter 4.
25. *Song X., Zhou J., Li Y., Tang Y.* / Correlations between solvatochromism, Lewis acid-base equilibrium and photochromism of an indoline spirpyran // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 1995. – Vol. 92. – P. 99–103.
26. *Bercovici T., Heiligman-Rim R., Fisher E.* Photochromism in Spiropyrans. Part VI [1] Trimethylindolino-benzospiropyran And Its Derivatives // *Mol. Photochem.* – 1969. – Vol. 1. – P. 23–55.
27. *Guo X., Zhang D., Zhang G., Zhu D.* Monomolecular Logic: “Half-Adder” Based on Multistate/Multifunctional Photochromic Spiropyrans // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. – P. 11942–11945.
28. *Guo X., Zhang D., Tao H., Zhu D.* Concatenation of Two Molecular Switches via a Fe(II)/Fe(III) Couple // *Org. Lett.* – 2004. – Vol. 6. – P. 2491–2494.
29. *Guo X., Zhang D., Zhang G., Zhu D.* Photocontrolled Electron Transfer Reaction between a New Dyad, Tetrathiafulvalene-Photochromic Spiropyran, and Ferric Ion // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. – P. 212–217.

30. *Choi H., Ku B-S., Keum S-R., Kang S. O., Ko J.* Selective photoswitching of a dyad with diarylethene and spiropyran units // *Tetrahedron*. – 2005. – Vol. 61. – P. 3719–3723.
31. *Guo X., Zhang D., Wang T., Zhu D.* Reversible regulation of pyrene excimer emission by light and metal ions in the presence of photochromic spiropyran: toward creation of a new molecular logic circuit // *Chem. Comm.* – 2003. – P. 914–915.
32. *Guo X., Zhang D., Zhu D.* Logic control of the fluorescence of a new dyad, spiropyran-perylene-diimide-spiropyran, with light, ferric ion and proton: construction of a new three-input “and” logic gate // *Adv. Mat.* – 2004. – Vol. 16. – № 2. – P. 125–130.
33. *Takase M., Inouye M.* Synthesis and photochromic properties of ferrocene-modified bis(spirobenzopyran)s // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2000. – Vol. 344. – P. 313–318.
34. *Suzuki T., Kawata Y., Kahata Sh., Kato T.* Photo-reversible Pb^{2+} -complexation of insoluble poly(spiropyran methacrylate-co-perfluorohydroxy methacrylate) in polar solvents // *Chem. Comm.* – 2003. – P. 2004–2005.
35. *Suzuki T., Kato T., Shinozaki H.* Photo-reversible Pb^{2+} -complexation of thermo-sensitive poly(N-isopropyl acrylamide-co-spiropyran acrylate) in water // *Chem. Comm.* – 2004. – P. 2036–2037.
36. *Byrne R. J., Stitzel S. E., Diamond D.* Photo-regenerable surface with potential for optical sensing // *J. Mater. Chem.* – 2006. – Vol. 16. – P. 1332–1337.
37. *Oda H.* New development in the stabilization of photochromic dyes: counter-ion effect on the light fatigue resistance of spiropyrans // *Dyes Pigments*. – Vol. 38. – № 4. – P. 243–254.
38. *Oda H.* A Novel Approach to the Photostabilisation of Spironaphthoxazines // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* – 1993. – Vol. 58. – P. 343–349.
39. *Le Baccon M., Guglielmetti R.* Coordination of azaheterocyclic spiropyrans by first row transition metals and zinc halides and thiocyanates. Physico-chemical characteristics // *New J. Chem.* – 1988. – Vol. 12. – P. 825–833.
40. *Schwarzenbach G.* Der Chelateffekt // *Helv. Chim. Acta.* – 1952. – Vol. 35. – P. 2344–2359.
41. *Przystal F., Rudolph T., Phillips J. P.* Photochromic 8-quinolinols // *Anal. Chim. Acta.* – 1968. – Vol. 41. – P. 391–394.
42. *Kovtun Yu. P., Prostota Ya. O., Tolmachev A. I.* Metallochromic merocyanines of 8-hydroxyquinoline series // *Dyes Pigments*. – 2003. – Vol. 58. – P. 83–91.
43. *Collins G. E., Choi L-S., Ewing K. J., Michelet V., Bowen C. M., Winkler J. D.* Photoinduced switching of metal complexation by quinolinospiropyranindolines in polar solvents // *Chem. Comm.* – 1999. – P. 321–322.

44. *Roxburgh C. J., Sammes P. G.* Synthesis of Some New Substituted Photochromic *N,N'*-Bis(spiro[1-benzopyran-2,2'-indolyl])diazacrown Systems with Substituent Control over Ion Chelation // *Eur. J. Org. Chem.* – 2006. – № 4. – P. 1050–1056.
45. *Collins G. E., Morris R. E., Wei J.-F., Smith M., Hammond M. H., Michelet V., Winkler J. D., Serino P. M., Guo Y.* Spectrophotometric Detection of Trace Copper Levels in Jet Fuel // *Energy and Fuels.* – 2002. – Vol. 16. – P. 1054–1058.
46. *Voloshin N. A., Chernyshev A. V., Metelitsa A. V., Besugliy S. O., Voloshina E. N., Sadimenko L. P., Minkin V. I.* Photochromic spiro[indoline-pyridobenzopyrans]: fluorescent metal-ion sensors // *ARKIVOC.* – 2004. – xi. – P. 16–24.
47. *Волошин Н. А., Чернышев А. В., Безуглый С. О., Метелица А. В., Волошина Е. Н., Минкин В. И.* Spiропираны и спирооксазины. Сообщение 4. Синтез и спектральные свойства б'-галогензамещенных спиро[индолин-2,2'-2*H*-пирано[3,2-*h*]хинолинов] // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* – 2008. – № 1. – С. 146–153.
48. *Атабекян Л. С., Ройтман Г. П., Чибисов А. К.* Комплексообразование спиропиранов с ионами металлов в растворе // *ЖАХ.* – 1982. – Вып. 3. – С. 389–392.
49. *Атабекян Л. С., Астафьев П. Н., Ройтман Г. П., Романовская Г. Н., Чибисов А. К.* Кинетика реакции комплексообразования спиропирана с ионами металлов в растворе // *ЖФХ.* – 1982. – № 8. – С. 1913–1916.
50. *Атабекян Л. С., Чибисов А. К.* Применение спиропирана для люминесцентного определения некоторых переходных и редкоземельных элементов // *ЖАХ.* – 1988. – Вып. 10. – С. 1787–1791.
51. *Атабекян Л. С., Чибисов А. К.* Лазерный импульсный фотолиз спиропирана в присутствии ионов металлов в растворе // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1988. – № 10 – С. 2243–2250.
52. *Атабекян Л. С., Сейфетдинова З. Х.* Стехиометрия комплексов спиропиранов с ионами металлов в растворе // *Хим. выс. энерг.* – 1999. – № 1. – С. 34–38.
53. *Chibisov A. K., Görner H.* Complexes of spiropyran-derived merocyanines with metal ions: relaxation kinetics, photochemistry and solvent effects // *Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 237. – P. 425–442.
54. *Chibisov A. K., Görner H.* Complexes of spiropyran-derived merocyanines with metal ions. Thermally activated and light-induced processes // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – Vol. 94. – P. 2557–2564.

55. Атабекян Л. С., Чибисов А. К. Фотопроцессы в комплексах спиропиранов с ионами металлов // Хим. выс. энерг. – 1996. – № 4. – С. 289–294.
56. Атабекян Л. С., Лиликин А. И., Захарова Г. В., Чибисов А. К. Влияние ионов металлов на фотохромные и люминесцентные свойства спиропиранов в растворе // Хим. выс. энерг. – 1996. – № 6. – С. 452–455.
57. Калининченко Н. Б., Маров И. Н., Атабекян Л. С. ЭПР комплексов спиропирана с ионами Cu (II) // ЖНХ. – 1994. – № 6. – С. 995–997.
58. Чернышев А. В. Дис. ... канд. хим. наук. – Ростов н/Д, 2008. – 156 с.
59. Kobayashi N., Sato S., Takazawa K., Ikeda K., Hirohashi R. A new polymer electrolyte for reversible photoresponsive ionic conduction // *Electrochimica Acta*. – 1995. – Vol. 40. – P. 2309–2311.
60. Walther D., Jaeger E. G. Einfluss der Chelatkomplexbildung auf die Photochromie von 1,3,3-trimethyl-spiro(indolin-2,2'-benzopyran)-8'-carbonsäure // *Z. Chem.* – 1975. – Jg. 15. – Hft. 6. – P. 236–237.
61. Волошин Н. А., Чернышев А. В., Метелица А. В., Раскита И. М., Волошина Е. А., Минкин В. И. Спиропираны и спирооксазины. Сообщение 3. Синтез фотохромного 5'-(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-спиро[индолин-2,3'-нафто[2,3-*b*]пирана] // Изв. Акад. наук. Сер. хим. – 2005. – № 3. – С. 693–698.
62. Chernyshev A. V., Voloshin N. A., Raskita I. M., Metelitsa A. V., Minkin V. I. Photo- and ionochromism of 5'-(4,5-diphenyl-1,3-oxazol-2-yl) substituted spiro[indoline-naphthopyrans] // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2006. – 184. – P. 289–297.
63. Буланов А. О., Лукьянов Б. С., Коган В. А., Станкевич Н. В., Луков В. В. Фото- и термохромные спираы. Новые металлохелаты на основе азометинов и гидразонов, содержащих спиропирановый фрагмент // Координационная химия. – 2002. – Т. 28. – № 1. – С. 49–52.
64. Tamaki T., Ichimura K. Photochromic chelating spironaphthoxazine // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* – 1989. – P. 1477–1479.
65. Minkovska St., Kolev K., Jeliazkova B., Deligeorgiev T. Photochemical properties of a photochromic naphthoxazine upon UV irradiation in the presence of transition metal ions // *Dyes Pygmets.* – 1998. – Vol. 39. – P. 25–33.
66. Uznanski P., Amiens C., Donnadieu B., Coppel Y., Chaudret B. Oxidation of photochromic spirooxazines by coinage metal cations. Part 1. Reaction with AgNO₃: formation and characterization of silver particles // *New J. Chem.* – 2001. – Vol. 25. – P. 1495–1499.
67. Uznanski P., Amiens C., Donnadieu B., Coppel Y., Chaudret B., Laguna A. Oxidation of photochromic spirooxazines by coinage metal cations. Part 2. Oxidation

- by gold(III) compounds and synthesis of gold colloids // *New J. Chem.* – 2001. – Vol. 25. – P. 1486–1494.
68. *Malatesta V., Millini R., Montanari L.* Key Intermediate Product of Oxidative-Degradation of Photochromic Spirooxazines – X-Ray Crystal-Structure and Electron-Spin-Resonance Analysis of Its 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane Ion-Radical Salt // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117. – P. 6258–6264.
69. *Fedorova O. A., Koshkin A. V., Gromov S. P., Strokach Y. P., Valova T. M., Alfimov M. V., Feofanov A. V., Alaverdian I. S., Lokshin V. A., Samat A.* Transformation of 6'-aminosubstituted spironaphthoxazines induced by Pb(II) and Eu(III) cations // *J. Phys. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 18. – P. 504–512.
70. *Deligeorgiev T., Minkovska St., Jeliaskova B., Rakovsky S.* Synthesis of photochromic chelating spironaphthoxazines // *Dyes Pigments.* – 2002. – Vol. 53. – P. 101–108.
71. *Minkovska S., Jeliaskova B., Borisova E., Avramov L., Deligeorgiev T.* Substituent and solvent effect on the photochromic properties of a series of spiroindolinonaphthoxazines // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2004. – Vol. 163. – P. 121–126.
72. *Jeliaskova B. G., Minkovska St., Deligeorgiev T.* Effect of complexation on the photochromism of 5'-(benzothiazol-2-yl)spiroindolinonaphthoxazines in polar solvents // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2005. – Vol. 171. – P. 153–160.
73. *Minkovska St., Fedieva M., Jeliaskova B., Deligeorgiev T.* Thermally activated and light-induced metal ion complexation of 5'-(hydroxy)spiroindolinonaphthoxazines in polar solvents // *Polyhedron.* – 2004. Vol. 23. – P. 3147–3153.
74. *Attia M. S., Khalil M. M. H., Abdel-Mottaleb M. S. A., Lukyanova M. B., Alekseenko Yu. A., Lukyanov B. S.* Effect of complexation with lanthanide metal ions on the photochromism of (1,3,3-trimethyl-5'-hydroxy-6'-formyl-indoline-spiro-2,2'-[2H]chromene) in different media // *Int. J. Photonergy.* – 2006. – Article ID 42846.
75. *Inouye M., Kim K., Kitao T.* Selective coloration of spiro pyridopyrans for guanosine derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. – P. 778–780.
76. *Takase M., Inouye M.* Ferrocene-modified bis(spiropyridopyrans) as synthetic signaling receptors for guanine-guanine dinucleoside derivatives // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 2432–2433.
77. *Tomasulo M., Raymo F. M.* Colorimetric Detection of Cyanide with a Chromogenic Oxazine // *Org. Lett.* – 2005. – Vol. 7. – № 21. – P. 4633–4636.
78. *Tomasulo M., Sortino S., White A. J. P., Raymo F. M.* Chromogenic Oxazines for Cyanide Detection // *J. Org. Chem.* – 2006. – Vol. 71. – P. 744–753.
79. *Alfimov M. V., Fedorova O. A., Gromov S. P.* Photoswitchable molecular receptors // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2003. – Vol. 158. – P. 183–198.

80. Kimura K. Molecular Design and Application of Photochromic Crown Compounds – How Can We Manipulate Metal Ions Photochemically? // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2003. – Vol. 76. – P. 225–245.
81. Kimura K. Photocontrol of ionic conduction by photochromic crown ethers Coord. Chem. Rev. 148 (1996) 41–61.
82. Inouye M. ‘Purposive’ Molecular Design for Multifunctional Artificial Receptors // Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry. – 1998. – Vol. 32. – P. 223–233.
83. Kimura K., Mizutani R., Suzuki T., Yokoyama M. Photochemical Ionic-Conductivity Switching Systems of Photochromic Crown Ethers for Information Technology // Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry. – 1998. – Vol. 32. – P. 295–310.
84. Федорова О. А., Громов С. П., Алфимов М. В. Катионзависимые периферические реакции краунсодержащих фотохромных соединений // Изв. АН. Сер. хим. – 2001. – № 11. – С. 1882–1895.
85. Kimura K., Utsumi T., Teranishi T., Yokoyama M., Sakamoto H., Okamoto M., Moriguchi H., Miyaji Y. Die grosse Affinität eines Bis(spirobenzopyran)-Azakronenethers fuer La(III) und der photoinduzierte Wechsel seiner Ionenselektivität zwischen mehrwertigen und einwertigen Metallionen // Angew. Chemie. – 1997. – Bd. 109. – P. 2558–2560.
86. Kimura K., Teranishi T., Yokoyama M., Yajima S., Miyake S., Sakamoto H., Tanaka M. Cation complexation, isomerization, and photoresponsive ionic conduction of a crown ether derivative carrying two spirobenzopyran units // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1999. – P. 199–204.
87. Nakamura M., Fujioka T., Sakamoto H., Kimura K. High stability constants for multivalent metal ion complexes of crown ether derivatives incorporating two spirobenzopyran moieties // New J. Chem. – 2002. – Vol. 26. – P. 554–559.
88. Nakamura M., Takahashi K., Fujioka T., Kado S., Sakamoto H., Kimura K. Evaluation of Photoinduced Changes in Stability Constants for Metal-Ion Complexes of Crowned spirobenzopyran Derivatives by Electrospray Ionization Mass Spectrometry // J. Am. Soc. Mass. Spectrom. – 2003. – Vol. 14. – P. 1110–1115.
89. Sakamoto H., Takagaki H., Nakamura M., Kimura K. Photoresponsive Liquid Membrane Transport of Alkali Metal Ions Using Crowned Spirobenzopyrans // Anal. Chem. – 2005. – Vol. 77. – P. 1999–2006.
90. Nakamura M., Sakamoto H., Kimura K. Photocontrollable Cation Extraction with Crowned Oligo(spirobenzopyran)s. // Analyt. Science. – 2005. – Vol. 21. – P. 403–408.

91. *Grofcsik A., Baranyai P., Bitter I., Grün A., Köszegi E., Kubinyi M., Pál K., Vidóczy T.* Photochromism of a spiropyran derivative of 1,3-calix[4]crown-5 // *J. Mol. Struct.* – 2002. – Vol. 614. – P. 69–73.
92. *Grun A., Kerekes P., Bitter I.* Synthesis, Characterization and Cation-Induced Isomerization of Photochromic Calix[4](aza)crown-Indolospiropyran Conjugates // *Supramolecular Chemistry.* – 2008. – Vol. 20. – P. 255–263.
93. *Liu Z., Jiang L., Liang Z., Gao Y.* A selective colorimetric chemosensor for lanthanide ions // *Tetrahedron.* – 2006. – Vol. 62. – P. 3214–3220.
94. *Ahmed S. A., Tanaka M., Ando H., Iwamoto H., Kimura K.* Chromened *t*-butylcalix[4]arenes: cooperation effect of chromene and calixarene moieties on photochromism and metal-ion binding ability // *Tetrahedron.* – 2003. – Vol. 59. – P. 4135–4142.

Б. С. Лукьянов

Научно-исследовательский институт физической
и органической химии
Южного федерального университета

40 ЛЕТ ВМЕСТЕ

В начале третьего курса, в сентябре 1969 г., я получил добрый подарок судьбы – мне посчастливилось попасть в научный коллектив, которым руководил и продолжает руководить мой Учитель – Владимир Исаакович Минкин.

К этому времени я уже немного «поварился» в котле науки, прошел школу Олега Евгеньевича Шелепина, участвовал в двух Всесоюзных научных конференциях (Томск и Киев) и имел печатную работу [1].

Первым «вступительным» тестом в новый этап моей научной биографии было задание Владимира Исааковича провести расчет конфигурации формильной группы в 3-индолальдегиде по появившемуся тогда методу Дель-Ре, который не требовал сложного вычислительного оборудования. Но устанавливать строение молекул «на кончике пера» мне показалось в то время неинтересным, и я попросил дать мне возможность работать руками, т. е. заниматься органическим синтезом. И тогда Владимир Исаакович определил меня в лабораторию ЯМР к Леониду Ефимовичу Ниворожкину, с которым я и проработал до самого его отъезда.

К этому времени Ralf Becker опубликовал свои первые работы по фотохромизму [2Н]-хромонов [2], их гетероаналогов – [2Н]-тиахромонов [2] и [2Н]-дигидрохинолинов [4]. Фотохромизм этих соединений наблю-

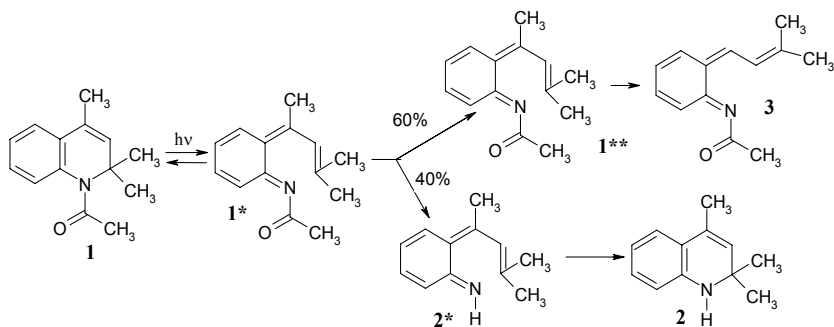
дался при температуре жидкого азота, но В. И. Минкни предложил изучить поведение их при комнатной температуре. В качестве объектов исследования были выбраны 1-ацетил-ацетил-2,2,4-триметил-[2Н]-дигидрохиолин **1**, 2,2,4-триметил-[2Н]-дигидрохиолин **2** и 1,2,2,4-тетраметил-[2Н]-дигидрохиолин и изучение которых стало темой моей дипломной работы (1971 г.).

При облучении раствора соединения **1** в диоксане при комнатной температуре светом с λ_{\max} 313 нм происходило фотоокрашивание с образованием стабильной фотоиндуцированной формы, причем после 12 часов облучения оптическая плотность полосы поглощения фотоиндуцированной формы (λ_{\max} 420 нм) прекратила увеличиваться, а полоса поглощения при λ_{\max} 310 нм исходного соединения **1** исчезла. Продукт фотореакции был успешно разделен хроматографически на 2 фракции, идентификация которых проводилась с помощью методов ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

Первая фракция – окрашенное твердое вещество была идентифицирована как открытая форма 1-ацетил-2,2,4-триметил-[2Н]-дигидрохиолина **3**. В ИК спектре присутствует полоса поглощения $\nu = 1670\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ группы N-ацетильного фрагмента ($\nu = 1682\text{ см}^{-1}$ для закрытой формы **1**), ЯМР ^1H спектр, м.д., (интегральная интенсивность, мультиплетность): 1,20 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,90 (3H, с, CH_3), 2,25 (N-CO- CH_3), 5,10 (1H, с, аром.), 6,45–7,05 (4H, м, C_6H_4).

Вторая фракция – бесцветное масло, идентифицировано как 2,2,4-триметил-[2Н]-дигидрохиолин (ацетонанил) **2** и содержит полосу поглощения $\nu = 3375\text{ см}^{-1}$, которая совпадает с полосой поглощения валентного колебания NH группы в ИК спектре ацетонанила. Спектр ЯМР ^1H также совпадает со спектром ЯМР ^1H ацетонанила, м.д., (интегральная интенсивность, мультиплетность): 1,10 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,83 (3H, с, CH_3), 3,60 (1H, с, NH), 5,05 (1H, с, аром.), 6,05–6,9 (4H, м, C_6H_4).

Таким образом, схему превращений 1-ацетил-2,2,4-триметил-[2Н]-дигидрохиолина **1** при облучении его светом с λ_{\max} 313 нм в диоксане при комнатной температуре можно изобразить как



В 1971 г. работы по препаративному выделению продукта фотореакции и установлению его строения методом ЯМР ^1H на имеющемся тогда советском ЯМР спектрометре РЯ-60 (60 МГц) можно было бы считать «классическими». Эти исследования долго лежали «в сундуке» и были вначале представлены на международной конференции во фотохимии в Каире в 1999 г. [5], а затем опубликованы в журнале «Химия гетероциклических соединений» [6].

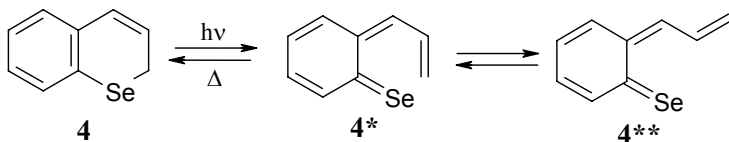
После окончания Ростовского государственного университета (1971 г.) я поступил в аспирантуру на кафедру химии природных и высокомолекулярных соединений химического факультета. Изучение фотохромных свойств [2Н]-хроменов продолжалось, и В. И. Минкин предложил продолжить ряд [2Н]-хромен и [2Н]-тиохромен следующим за кислородом и серой халькогеном – селеном, т. е. получить [2Н]-селенохромен и изучить его фотохромные свойства.

К этому времени синтез [2Н]-селенохроменов уже был описан [7, 8], но проблема заключалась в крайней нестабильности этих соединений. Синтез требовал применения инертной атмосферы, быстрой и аккуратной работы, а главное их очистки непосредственно перед спектральными экспериментами. В условиях ручной съемки на спектрофотометре

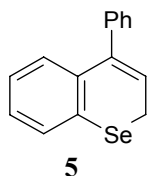


Б. С. Лукьянов.
Октябрь 1971 г.

СФ-4а были инструментально установлены фотохромные свойства [2Н]-селенахромена **4** при температуре жидкого азота в стеклующемся растворителе.



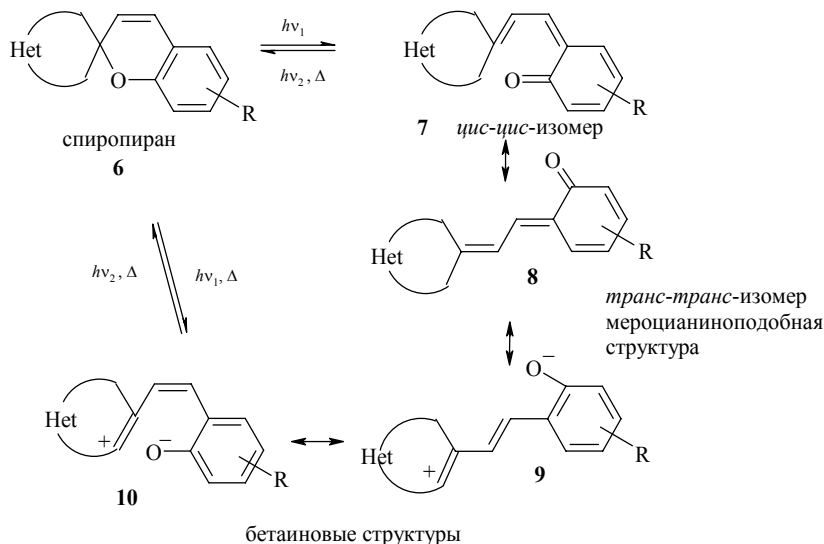
Наблюдался сильный батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения фотоиндуцированной формы [2Н]-селенахромена **4** ($\lambda_{X=O} = 470$ нм; $\lambda_{X=S} = 570$ нм; $\lambda_{X=Se} = 470$ нм).



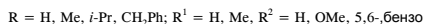
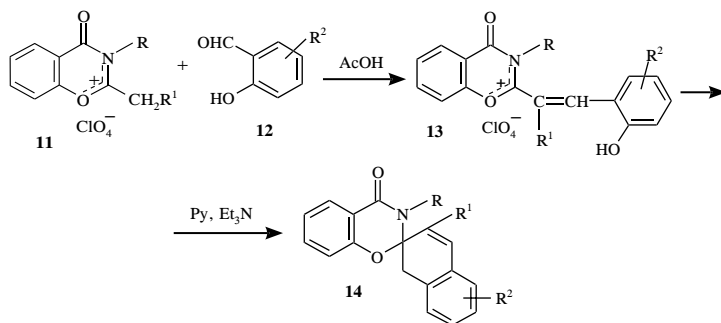
Фотохромные свойства 4-фенил-[2Н]-селенахромена удалось зафиксировать лишь визуальным путем из-за высокой скорости обратной реакции, обусловленной объемным фенильным заместителем в положении 4 молекулы, и используемым в 1973 г. спектрофотометром СФ-4а с ручной съемкой спектра по точкам. Полученные результаты были опубликованы в журнале «Tetrahedron Letters» [9].

Во второй половине 70-х годов прошлого века начал интенсивно развиваться ряд научно-технических направлений, в рамках которых разрабатывались новые бессеребряные светочувствительные материалы [10]. Все большее применение начали находить фотохромные материалы, способные обратимо изменять окраску под действием активирующего излучения различного спектрального состава. Важнейшим классом органических фотохромов являются в настоящее время спиропираны **6**, способные образовывать под действием УФ света окрашенные хиноидно-бетаиновые структуры **7–10**, обратимая перегруппировка которых в исходную спироформу происходит под действием видимого света или спонтанно.

В ключе этих исследований начался поиск спиропиранов на основе иных, отличных от основания Фишера, гетареновых фрагментов. Объединением усилий двух научных коллективов кафедры природных соединений – группы Владимира Исааковича Минкина и Геннадия Ни-



колаевича Дорофеевко – удалось получить новую спиропирановую систему ряда 4-оксо-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазина [11].



Строение полученных соединений было доказано методами ИК и ЯМР ¹H спектроскопии. Прохиральность метильных групп изопропила (R = *i*-Pr) и протонов метиленовой группы бензила (R = CH₂Ph), обеспечиваемая спиропирановой системой [12], приводит в соединении 14 (R = *i*-Pr) и 14 (R = CH₂Ph) к диастереотопному расщеплению

указанных групп. Изопропильная группа образует два дублета – 1,39 и 1,46 м.д., $J_{\text{CH}=\text{CH}} = 6$ Гц (рис. 1, а), метиленовые протоны бензильной группы проявляются в виде АВ-спектра: δ 4,2 и 5,25 м.д., $J_{\text{AB}} = 16,5$ Гц (рис. 1, б).

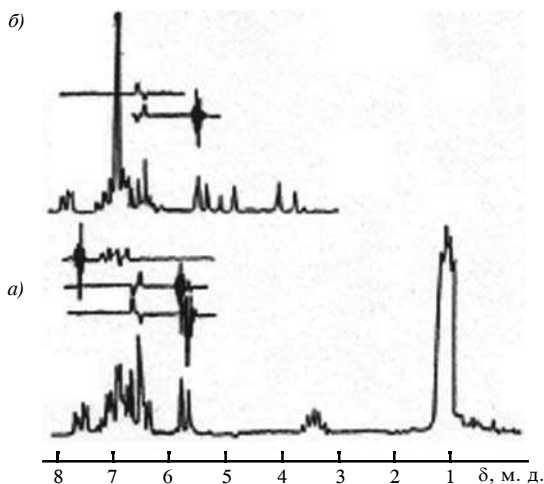


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H спиранов **14a** ($\text{R} = i\text{-Pr}$) и **14b** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$)

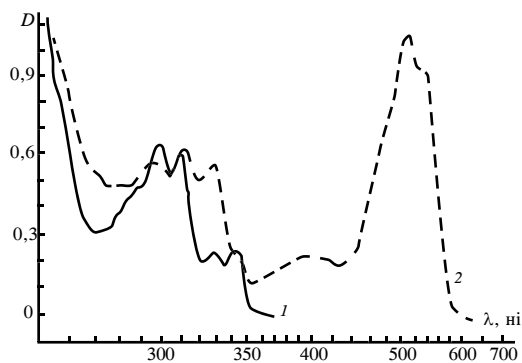


Рис. 2. УФ спектр поглощения спиропирана **14** ($\text{R} = \text{CH}_3$) в пропанол-2 до (1) и после (2) облучения

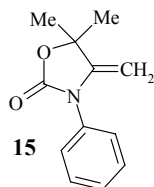
Дублетный сигнал в положении 4', маскирующийся мультиплетными сигналами ароматических протонов, идентифицирован методом INDOR (см. рис. 1) на имеющемся к тому времени в лаборатории ЯМР приборе Tesla 487C (Чехословакия).



ЯМР спектрометр Tesla 487C прибыл в лабораторию ЯМР

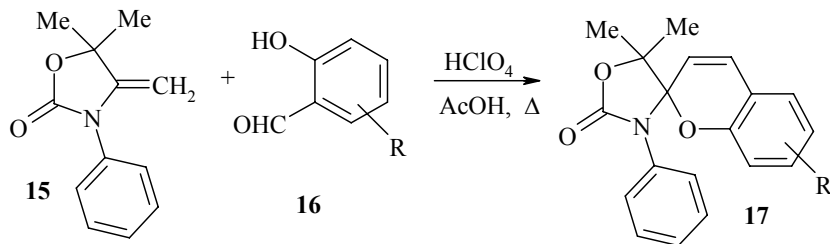
При облучении светом с λ_{max} 313 нм растворы спиропиранов 14 обнаруживают при -85°C фотохромные свойства, претерпевая изомеризацию типа 1–5. Длинноволновые полосы поглощения наблюдаются в электронном спектре с районе 385–410 и 550–580 нм, типичная картина фотохромии на примере соединения 14 ($R = \text{CH}_3$) (рис. 2).

Относительная устойчивость спиропирановых или мероцианиновых структур связана с предположением об определяющем влиянии величины энергии анионной локализации (L) соответствующего углеродного атома, на основе которого образована спиропирановая система [13]. Согласно литературным данным [14], можно ожидать преобладание спиропирановых структур при $L < 6,19$ эВ, а мероцианиновых при $L^- > 6,36$ эВ. Расчет по методу ППП в σ - π параметризации Дьюара величины энергии анионной локализации для 2-алкил-4-оксо-1,3-бензоксазиния дает значение $L = 6,10$ эВ [14], что хорошо согласовывается с устойчивостью спиропирановых структур 14.



Синтез спиропиранов на основе 4-метилен-5,5-диметил-3-фенилоксазолидинона-2 **15** долгое время не удавался, несмотря на то, что рассчитанная [14] энергия анионной локализации катиона – сопряженной кислоты $L^- = 3,51$ эВ, что значительно меньше критического значения 6,2 эВ, ниже которого ожидается преобладание спиропирановых структур.

Попытки циклизации устойчивого метиленового основания **15** с *орто*-гидроксиароматическими альдегидами в спиртовых средах, в том числе с органическими основаниями по типу получения индолиновых спиропиранов исходя из основания Фишера [15], оказались безуспешными. Получение 4-метильной соли в условиях сухой инертной атмосферы в боксе и последующее взаимодействие с салициловыми альдегидами также не привело к получению ожидаемых винильных солей. От отчаяния я просто поставил кипятиться с обратным холодильником в уксусной кислоте основание **15** с эквимолем салицилового альдегида и, вспоминая про каталитические свойства хлорной кислоты, добавил пару ее капель. Через час вылил в воду – и, о чудо, – после перекристаллизации из спирта выпавшие хлопья дали продукт, который мы идентифицировали как соответствующий спиропиран **17**:



ИК спектры соответствовали структуре, спектр ЯМР ^1H – тоже, за исключением одного. Несмотря на апланарность структур спиропиранов **17**, протоны диастереотопных метильных групп в положении 5 оксазолидинонового цикла были в спектрах ЯМР ^1H изохронны, т. е. в отличие от спиропиранов индолинового ряда наблюдались в виде синглетного сигнала. Стандартный метод – введение в молекулу бензильного фрагмента – также не привел к ожидаемому диастереотопному расщеп-

лению в спектрах ЯМР ^1H сигналов метиленовой группы бензильного остатка. И тогда Владимир Исаакович Минкин предложил «революционный выход» – снять спектры ЯМР ^{13}C на уже имеющемся в то время спектрометре Varian XL-100 с магнитом весом 4 тонны. Проведение подобного эксперимента было сопряжено с рядом сложностей: сменой датчика для регистрации сигналов ^{13}C , использование ампул диаметром 12 миллиметров вместо стандартных 5-миллиметровых. Спектр в импульсном Фурье-режиме с полной спиновой развязкой от протонов снимали в хроматографически чистом ацетоне, в 5 мл растворяли около 1 грамма спиропирана, накопление продолжалось 12–15 часов. Юрий Ефимович Черныш «управлял» спектрометром с помощью телетайпа. И в полученных спектрах ЯМР ^{13}C наблюдалась значительная анизохронность углеродов метильных групп в положении 5 оксазолидининового цикла (рис. 3).

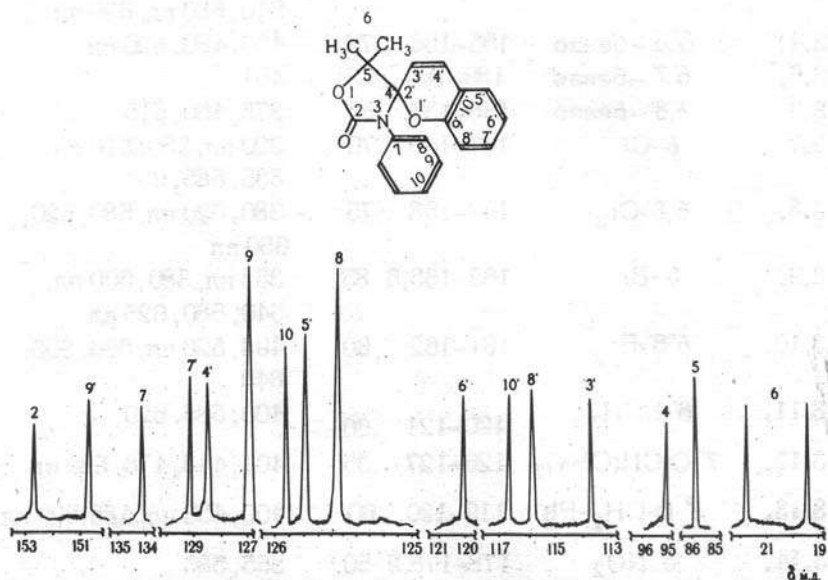
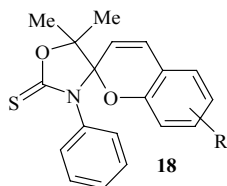


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C спиропирана 17 (R = H)

Отнесение сигналов проводилось аналогично имеющимся литературным данным [16, 17] с использованием спектральных характеристик исходного метиленового основания 15.

Спиропираны **17** оказались светочувствительными соединениями, проявляющими фотохромные свойства в спиртовых растворах при низких температурах ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) [18].



Новые спиропираны **18** были получены кипячением 2-тиоксо-3-фенил-4-метил-5,5-диметил-оксазолидина с соответствующими *орто*-гидрокси-ароматическими альдегидами в уксусной кислоте с каталитическими количествами хлорной кислоты [19].

Строение полученных соединений **18**, по аналогии со спиропиранами **17** было установлено методом ЯМР ^{13}C спектроскопии, но уже на спектрометре Varian Unity 300 со сверхпроводящим магнитом [20].

Спиропираны **18** также оказались фотохромными соединениями, проявляющими свои фотохромные свойства в растворах при низких температурах [20].

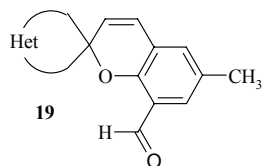
Однако для получения фотохромных материалов наиболее технологичными являются твердофазные фотохроммы, позволяющие наносить светочувствительные слои на торцы стекловолоконной оптики, обеспечивая хорошую адгезию и однородность слоя. Жидкофазные же устройства вообще не приемлемы для длительного хранения оптической информации, так как диффузионные процессы искажают и разрушают записанную информацию.

В связи с вышесказанным, в группе В. И. Минкина начался поиск новых типов спиропиранов, проявляющих фотохромные свойства в твердой фазе.

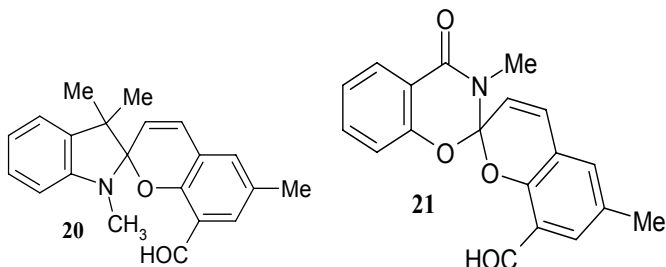
Известные к началу 80-х годов прошлого века спиропираны, проявляющие фотохромные свойства в твердой фазе имели ряд существенных недостатков. При обработке раствором смеси индолиноспиропиранов, содержащих одновременно нитро- и метоксигруппы стеклянных подложек, и последующей сушке получаемый аморфный слой быстро кристаллизуется, при этом фотохромные свойства в твердой фазе исчезают [21]. 1,3,3-Триметилспиро(индолино-2,2'-[2H]-хромен проявляет фотохромные свойства при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в стеклообразной пленке, полученной при охлаждении расплава спиропирана [15], что наряду со сложностью получения пленки и ее низкой однородностью и чувствительностью требует

стабилизации относительно низкотемпературного режима фотохромного материала. 1,3,3-Триметил-8'-формил-спиро(индолино-2,2'-[2H]-хромен [22] проявляет фотохромные свойства при адсорбировании на бумаге, высушенной после пропитки ее раствором спиропирана, однако для его синтеза используется 2,6-диформилфенол, получаемый наряду с изомерным 2,4-диформилфенолом [23]. Однако разделение получаемой смеси 2,6-диформил- и 2,4-диформилфенола требует проведения систематической кристаллизации по аналогии тому, как Мария и Пьер Кюри получали радий, перерабатывая тонны руды. Поэтому было принято решение заменить 2,6-диформилфенол на 2,6-диформил-4-метилфенол, получаемый по 4-стадийной немецкой методике из *para*-крезола [24].

Естественно, добиться высокого выхода дотошных немцев нам не удалось, но и суммарный выход целевого альдегида в ~ 20 % дал возможность получать искомый прекурсор практически в неограниченном количестве, синтезировать формилзамещенные спиропираны **19** различных классов, проявляющих фотохромные свойства в твердой фазе.



Выявлены спиропираны индолинового **20** [25] и бензоказинонового **21** [26, 27] рядов, содержащие формильную группу в положении 8' и проявляющие фотохромную активность в твердой фазе- в тонкополидисперсных пленках, полученных в результате вакуумного термического напыления целевых соединений на кварцевые или стеклянные подложки.



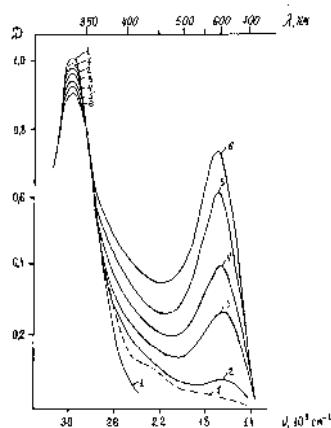


Рис. 4. 1,2,3,4,5,6 – 0, 30, 120, 240, 270, 360 сек облучения, 7 – после нагрева облученной пленки при 70 °С

При изучении свойств тонких пленок 3,6'-диметил-'формилспиро(4-оксо-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин-2,2'-[2Н] хромена) **21**, полученных в результате вакуумного термического напыления ($P = 10^{-5}$ Торр, $T_{\text{исп}} = 450\text{--}500^\circ\text{C}$) было показано, что они обладают обратимыми фотохромными свойствами [27].

На рис. 4 изображено изменение спектра поглощения тонкой пленки этого спиропирана, напыленного на кварцевую подложку в зависимости от времени облучения УФ светом с $\lambda_{\text{max}} = 365$ нм.

Широкая полоса поглощения окрашенной формы позволяет считать записанную информацию

с помощью гелий-неонового лазера ($\lambda = 632,8$ нм (~ 15803 см $^{-1}$), а записывать с помощью азотного лазера ($\lambda = 337$ нм ~ 29674 см $^{-1}$), что может оказаться перспективным при использовании этого соединения для утилизации различных видов оптической памяти.

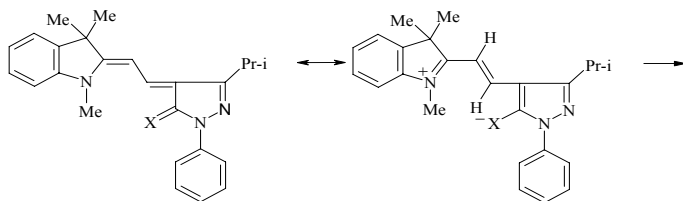
В результате исследований спиропиранов типа **19** научным коллективом под руководством В. И. Минкина были получены многочисленные авторские свидетельства, разработаны удобные методы получения замещенных 2,6-диформилфенолов и 2,4-диформилфенолов, получен широкий ряд 6'-формилзамещенных спиропиранов, также обладающих фотохромными свойствами в твердой фазе [28].

Исследование фотохромных свойств тонких полидисперсных пленок формилзамещенных спиропиранов, полученных методом термического вакуумного напыления, позволило решить вопрос получения «моноциклических» спиросоединений – спиро[2Н]пиранов, которые долгое время не удавалось ввиду их склонности существовать в мероцианиновой форме [29].

Преодолеть трудности, возникающие при образовании в процессе синтеза спиропиранов их ангидрооснований, удастся при использовании

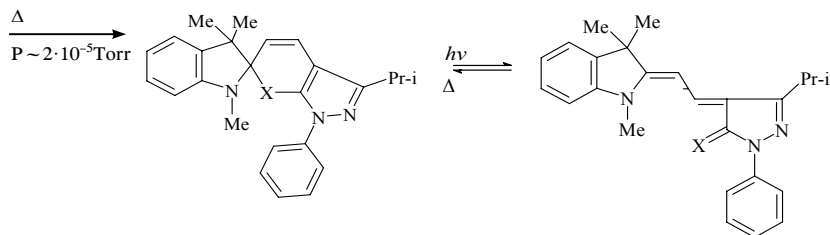
изомеризации мероцианиновых структур в спиропирановые в процессе термического вакуумного напыления мероцианинов на твердую подложку (кварц, стекло, пластины KBr).

Получить 1',3',3'-триметилспиро-[2H-1-(фенил-3-изопропилпиразоло)[4,5-*e*]тиапиран-2,2'-индолин] **22** и 1',3',3'-триметилспиро-[2H-1-(фенил-3-изопропилпиразоло)[4,5-*e*]-селенапиран-2,2'-индолин] **23** обычными методами (кипячением в апротонных растворителях по аналогии с циклизацией мероцианинов бензимидазольного ряда [30]) не удалось.



24 X = S

25 X = Se



22 X = S

23 X = Se

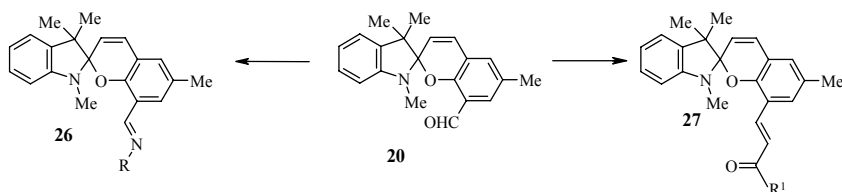
24* X = S

25* X = Se

Циклизация осуществляется лишь в условиях термического вакуумного напыления соответствующего мероцианина 5-*н*-пропил-2-фенил-4-[2-(1,3,3-триметил-1,3-дигидро-индол-2-илиден)-этилиден]-2,4-дигидро-пиразол-3-тиона **24** или 5-*н*-пропил-2-фенил-4-[2-(1,3,3-триметил-1,3-дигидро-индол-2-илиден)-этилиден]-2,4-дигидро-пиразол-3-селенона **25** на охлаждаемую поверхность [31].

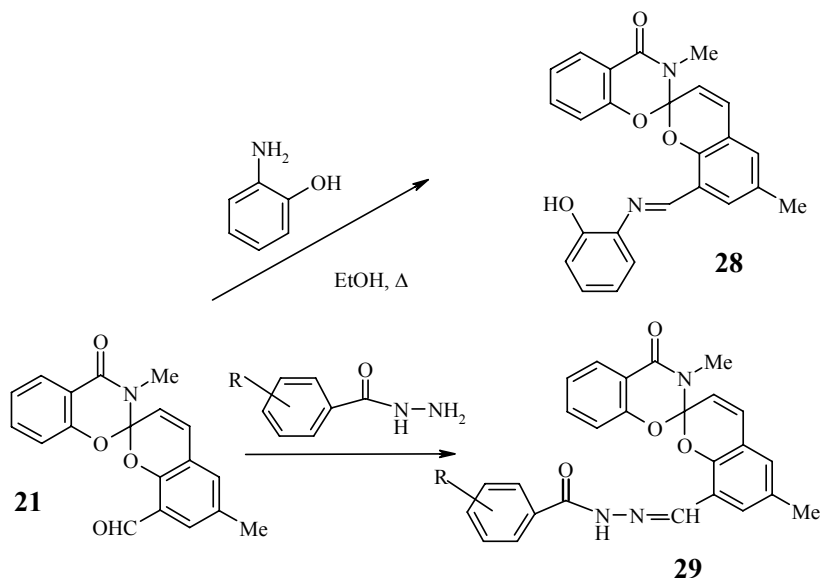
Таким образом, разработанный в научной школе В. И. Минкина метод «твердофазного» синтеза спиросоединений [32, 33] позволяет получать спиросоединения в тех случаях, когда энергия основного состояния открытоцепочного мероцианинового изомера ниже, чем у циклического, и стандартные методы получения оказываются безуспешными.

Наличие в спиропиранах типа **19** свободной формильной группы позволило расширить возможности синтеза новых спиропиранов с использованием функциональных заместителей в спиропирановых структурах, что было показано на примере производных индолинспиропиранов **20**, содержащих свободную формильную группу. Их реакцией с аминами получены азометины **26**, а конденсацией с метил(алкил)арилкетонами получены соответствующие кетовинильные производные **27** [34, 35].

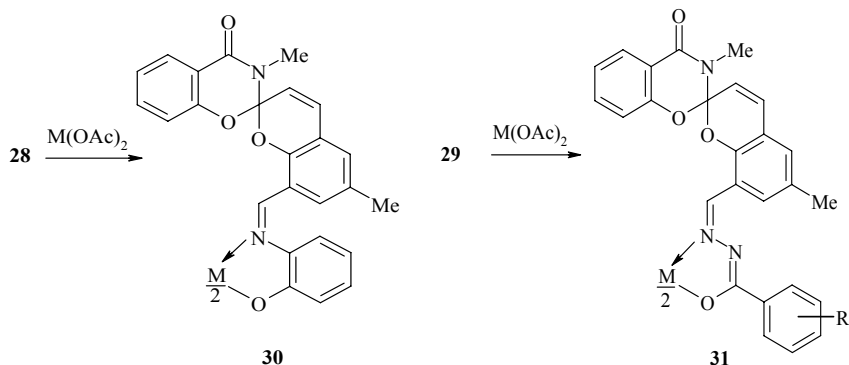


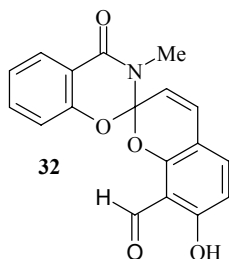
Аналогично на основе 3,6'-диметил-8'-формилспиро(4-оксо-3,4-дигидро-2H-1,3-бензоксазин-2,2'-[2H]хромена) **21**, проявляющего фотохромные свойства в твердой фазе [27], были получены новые спиропираны бензоксазинонового ряда **28**, **29**. Показано, что идентификацию методом ЯМР ¹H спиропиранов, содержащих π-акцепторные гидразонные заместители, следует проводить при повышенных температурах с отслеживанием наличия и полноты последующего «возврата». По данным РСА, в зависимости от растворителя, применяемого для кристаллизации гидразонов, содержащих спироатом углерода, могут образовываться кристаллосольваты целевых соединений [36].

На основе иминов **28** и гидразонов **29**, содержащих спиропирановый фрагмент ряда 4-оксо-3-метил[2H]бензоксазинона-1,3, получены ме-

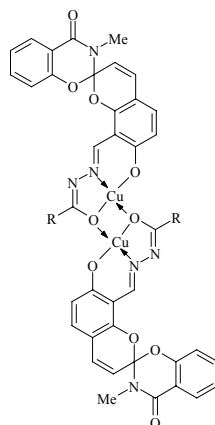
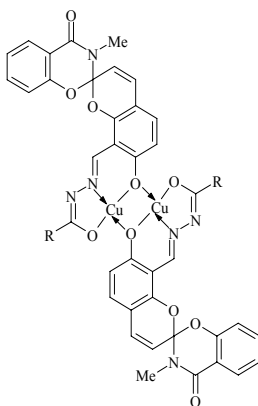
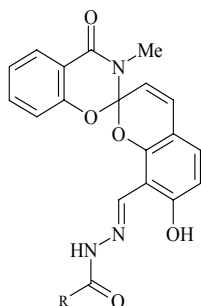


таллохелаты **30**, **31**. Исследована возможность влияния на фотохромную активность спиропирана нетрадиционных π -акцепторных заместителей (продуктов конденсации формильной группы 3,6'-диметил-8'-формил-спиро-4-оксо-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин-2,2'-[2Н]хромена с *o*-аминофенолом и гидразидами ароматических кислот) и комплексов ионов переходных металлов [37].





На основе полученного спиропирана **32**, содержащего в бензольном кольце 2Н-хроменового фрагмента *орто*-расположенные гидроксигруппы и формильную группу [38], были получены гидразоны **33** (R = Alk, Ar), которые использовались в качестве лигандов для синтеза биядерных комплексных соединений меди **34**, **35** [34].



Спиропираны бензоказинонового **32** и индолинового **36** рядов, содержащие в бензольном кольце 2Н-хроменового фрагмента *орто*-расположенные гидроксигруппы и формильную группу, были получены исходя из 2,4-дигидроксиизофталового альдегида **37** по приведенной схеме (см. с. 326).

Строение синтезированных соединений **32**, **36**, **39** подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР ^1H спектроскопии. В ИК спектрах спиропиранов **32** и **36** отсутствуют полосы поглощения формильной и гидроксигрупп. Очевидно, это связано с сильной внутримолекулярной водородной связью (ВМВС). Сигналы протонов спектрах ЯМР ^1H , их химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия соот-

ветствуют приведенным структурам, а их спироциклическое строение подтверждено диастеретопным расщеплением имеющихся в молекулах прохиральных бензильных и гем-диметильных групп.

Для более детального изучения структуры синтезированных спиропиранов экспериментальным подбором растворителей были выращены монокристаллы спиропиранов **32** и **36** и проведено их рентгеноструктурное исследование (РСИ) [40]. Только РСИ дало возможность определить их строение и однозначно установить положения формильной и гидроксигрупп в бензоядре [2Н]-хроменового фрагмента полученных спиропиранов **32** и **36** (рис. 5, 6).

Спиропираны **32**, **36**, **39** проявляют фотохромные свойства в растворах при облучении их светом 365 нм, а спиропираны **32** и **36**, содержащие в молекуле свободную формильную группу, проявляют также фотохромные свойства в твердой фазе – в тонких полидисперсных пленках, полученных в результате вакуумного термического напыления на твердые подложки.

Для выяснения возможности применения синтезированных спиропиранов в качестве хемосенсоров были изучены [41] спектры поглощения растворов спиропирана **36a** в ацетонитриле при добавлении солей цинка. При добавлении ионов цинка к раствору спиропиранов наблюдалось изменение спектральной картины, свидетельствующее об образовании хелатированной открытой формы. Важно отметить, что равновесие наступало очень быстро (в течение 1 минуты) в отличие от большинства известных ранее спиропиранов. Облучение полученной смеси приводило к обратной реакции закрытия цикла (рис. 7).

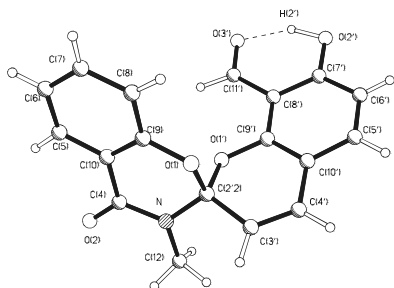


Рис. 5. Структура спиропирана **22a**.
Длина водородной связи 1,625 Å

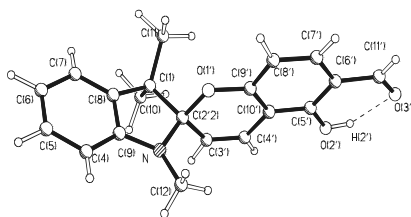
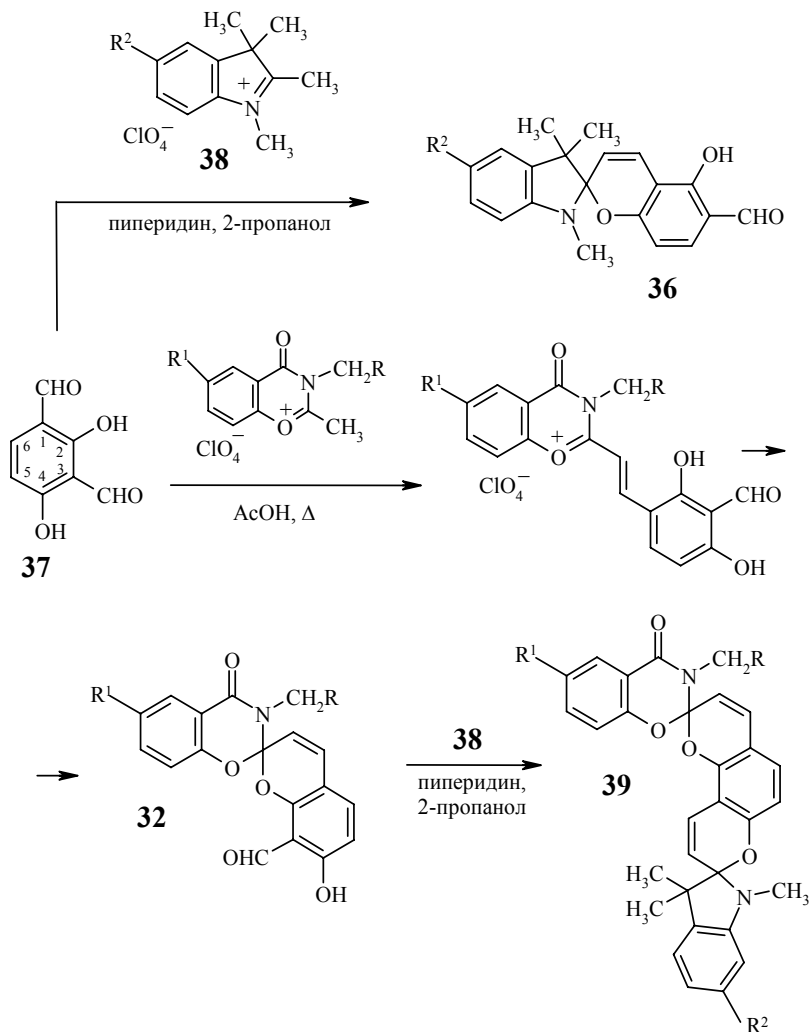


Рис. 6. Структура спиропирана **36a**. Дли-
на водородной связи 1,978 Å



32: a $R = R^1 = H$, b $R = Ph$, $R^1 = H$, c $R = Ph$, $R^1 = Cl$;

38: a $R^2 = H$, b $R^2 = Cl$; **36:** a $R^2 = H$, b $R^2 = Cl$;

39: a $R = R^1 = R^2 = H$, b $R = R^1 = H$, $R^2 = Cl$, c $R = Ph$, $R^1 = R^2 = H$,
d $R = Ph$, $R^1 = H$, $R^2 = Cl$

Аналогичные превращения наблюдаются при добавлении ионов редкоземельных металлов в раствор спиропирана **32a**. Вследствие того, что в отличие от спиропиранов индолинового ряда, спиропираны бензоказинонового ряда более склонны существовать в циклической форме, процесс образования открытой хелатированной формы (рис. 8) происходит медленней [42].

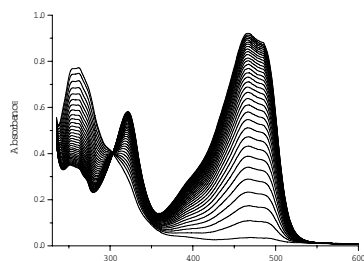
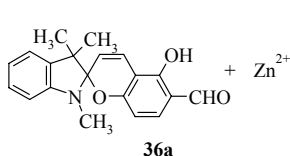


Рис. 7. Спектры поглощения спиропирана **36a** в ацетонитриле до и после прибавления солей цинка

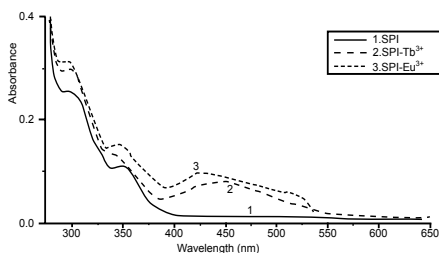
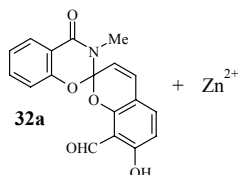


Рис. 8. Спектры поглощения спиропирана **32a** в ацетонитриле до и после прибавления солей редкоземельных металлов

Особый интерес вызывают исследования фотохромных свойств бисспиропиранов вследствие того, что при возможном открытии двух [2H]-хроменовых фрагментов ожидается сильный bathochromic сдвиг длинноволновой полосы поглощения фотоиндуцированной формы.

Наличие двух фотохромных центров с потенциально неэквивалентными параметрами фотоизомеризации и спектральными характеристиками фотоиндуцированных мероцианиновых форм делает такие соединения перспективными компонентами молекулярных переключателей. Возможный сильный bathochromic сдвиг максимума двукратно раскрытого бисспиропирана позволит использовать их для создания носителей информации, перезаписываемых при помощи удобного излучения среднего ИК-диапазона [43].

На рис. 9 изображены спектры поглощения раствора биспиропирана **39a** в толуоле до и после облучения светом 365 нм. Максимум полосы поглощения фотоиндуцированной формы этого соединения лежит в области 434 и 520 нм. Согласно результатам исследований спектров поглощения также и других биспиропиранов **39a–f**, был сделан вывод что, к сожалению, электроциклическому раскрытию подвергается только один спироциклический узел, скорее всего индолиновая часть молекулы, так как максимумы полос поглощения фотоиндуцированной формы находятся не далее 600 нм [44].

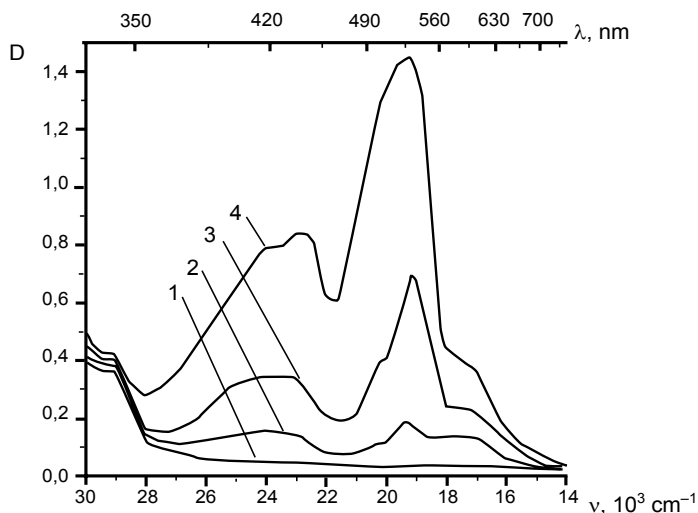
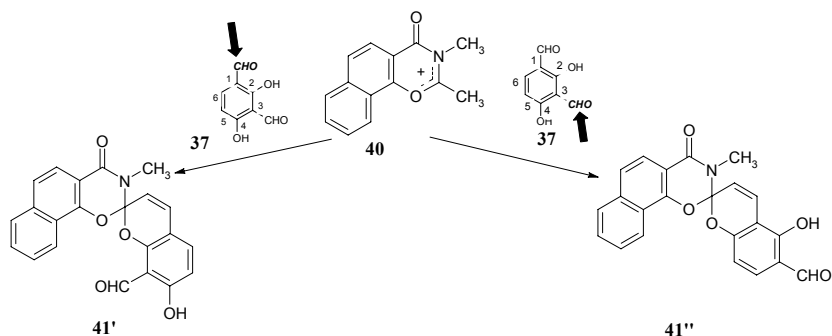


Рис. 9. Электронные спектры поглощения раствора спиропирана **39a** в толуоле: 1 – до облучения; 2, 3, 4, – время облучения 2, 5 и 10 минут

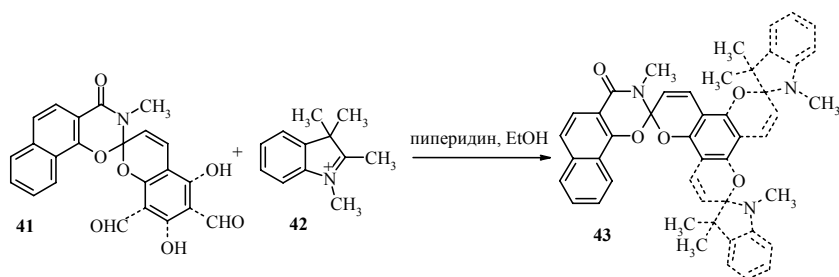
Следующими этапами исследования биспиропиранов были синтез новых спиропиранов – аналогов СПП ряда бензоксазинона, в которых дополнительное бензольное кольцо аннелировано по различным положениям гетаренового фрагмента, изучение их строения и фотохромных свойств.

Реакция получения спиропирана **40** теоретически может проходить по каждой из двух формильных групп исходного 2,4-дигидроксиизофталового альдегида **37**. При помощи данных ЯМР ^1H спектроскопии была

доказана спиропирановая структура полученного соединения **41**, однако пространственное расположение OH- и CHO- групп в [2Н]-хроменовой части молекулы установить на основании этих данных оказалось невозможным.



Для выбора альтернативы между структурами **41'** и **41''** была осуществлена реакция конденсации спиропирана **41** с эквимольным количеством перхлората индоленилия **42** в присутствии пиперидина.



Строение образующегося биспиропирана **43** было доказано методом ЯМР ^1H спектроскопии, а его пространственная структура установлена с помощью данных рентгеноструктурного анализа (рис. 10) [45].

Установление пространственной структуры биспиропирана **43** позволило окончательно определить расположение заместителей в бензопирановом фрагменте соединения **41** и позволило показать, что при его

образовании реакционноспособной является формильная группа в первом положении 2,4-дигидроксиизофталевого альдегида **37**. Наличие в бензопирановом фрагменте спиропирана **41** *орто*-расположенных гидроксид- и формильной групп может позволить в будущем использовать его, как и соединения **32** и **36**, в качестве хемосенсоров на ионы переходных металлов.

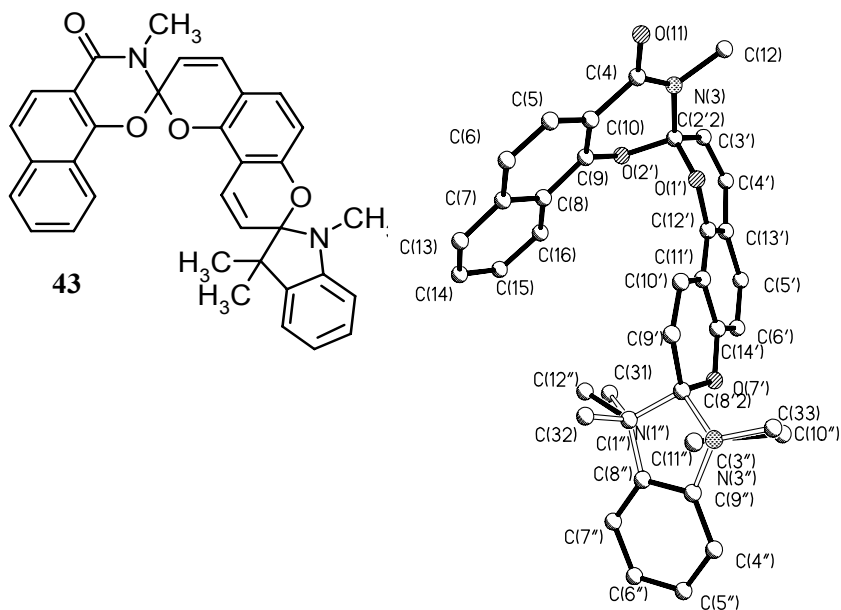


Рис. 10. Пространственная структура биспиропирана **43** по данным РСА

При облучении биспиропирана **43** в условиях стационарного облучения нефильтрованным светом наблюдалось возникновение максимума поглощения при 507 нм, а также двух полос меньшей интенсивности $\lambda_{\max} = 422$ нм и $\lambda_{\max} = 613$ нм (пл 655 нм) (рис. 11). Темновая реакция термического обесцвечивания фотоиндуцированной формы приводит к исчезновению в спектре двух полос поглощения при

$\lambda_{\max} = 422 \text{ нм}$ и $\lambda_{\max} = 613 \text{ нм}$ и сохранению главного максимума при 507 нм (рис. 12).

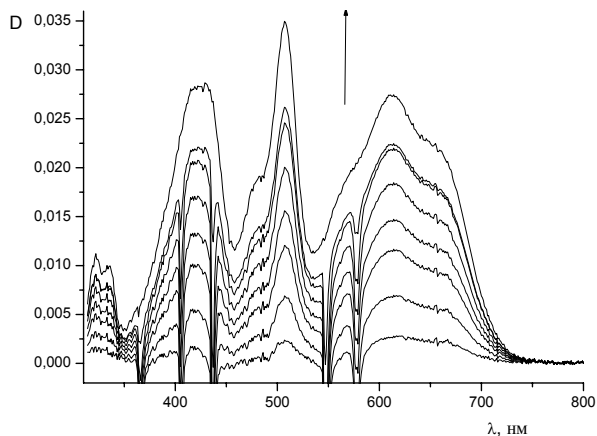


Рис. 11. Спектр поглощения раствора биспиропана 43 (толуол, $t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

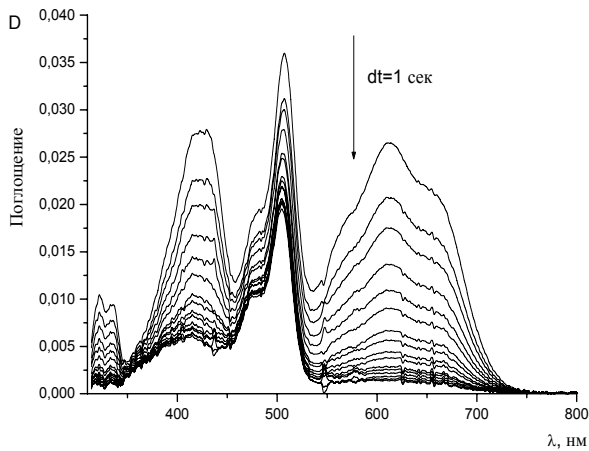


Рис. 12. Обратная темновая реакция биспиропана 43 (толуол, $t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Однако при облучении светом с длиной волны $\lambda_{\max} = 436$ нм наблюдалось исчезновение в УФ спектре максимума поглощения при 507 нм (рис. 13). Природа наблюдаемых электронных переходов, отвечающих максимумам в спектрах поглощения соединения **43**, была установлена при помощи квантово-механических расчетов энергий возбуждения синглет-синглетных переходов, выполненных методом теории функционала плотности в рамках TD DFT с использованием гибридного трехпараметрического обменно-корреляционного функционала Бекке-Ли-Парра (B3LYP) в базисе 6-31G**.

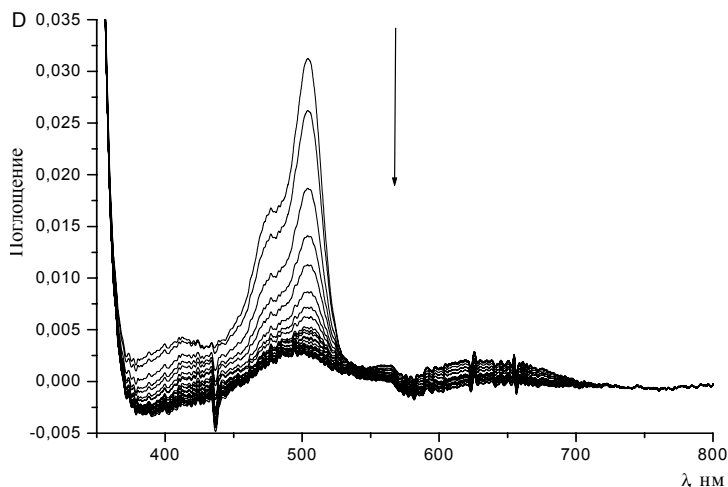


Рис. 13. Изменение УФ спектра поглощения биспиروпирана **43** при облучении светом с $\lambda_{\max} = 436$ нм (толуол, $t = 20$ °C)

Сравнимые вклады в энергию возбужденных синглетных состояний изомера с двумя раскрытыми пирановыми циклами вносят сразу несколько электронных переходов. Формы орбиталей, электронные переходы между которыми вносят вклады в энергию рассматриваемых возбужденных состояний, представлены на рис. 14.

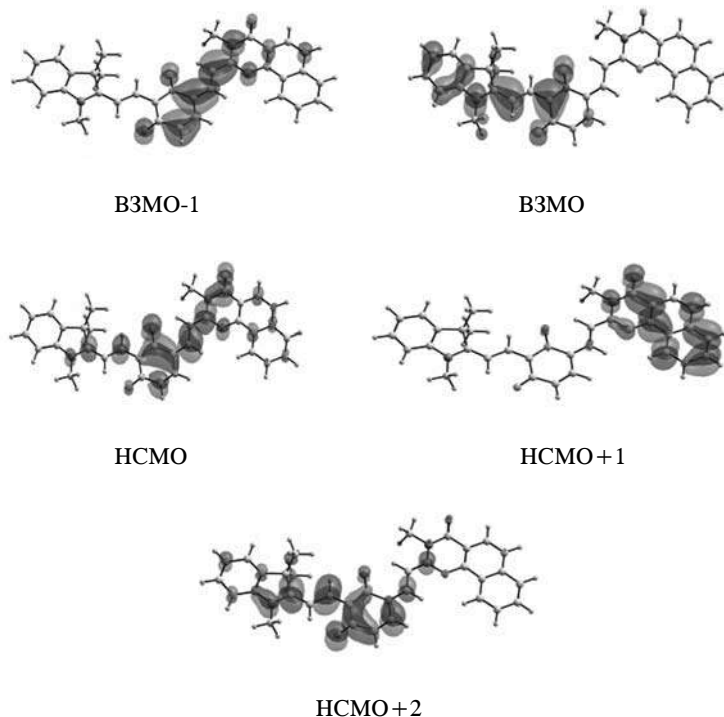


Рис. 14. Вид молекулярных орбиталей фотоиндуцированной формы (мероцианина) биспиропирана **43**, активных в электронных переходах при синглет-синглетном возбуждении

Таким образом, данные квантовохимических расчетов показывают, что облучение биспиропирана **43** нефильтрованным светом приводит к раскрытию обоих пирановых циклов. Этот результат имеет принципиальное значение, так как является первым примером одновременного раскрытия обоих 2Н-пирановых циклов в ряду СПП и свидетельствует о том, что это возможно только в случае несимметричных биспиропиранов, тогда как во всех ранее изученных симметричных соединениях этого типа наблюдалось раскрытие лишь одного 2Н-хроменового цикла.

Следует отметить, что полоса длинноволнового поглощения полностью открытого биспиропирана лежит в области более коротких волн по сравнению с полосой поглощения мероцианинов с одним раскрытым пирановым фрагментом. Это можно объяснить тем, что основной вклад в энергию возбуждения, соответствующую наиболее интенсивной полосе поглощения, для полностью открытого биспиропирана вносят электронные переходы между несоседними молекулярными орбиталями, в то время как для монооткрытых изомеров длинноволновое поглощение обусловлено переходами ВЗМО \rightarrow НСМО.

Таким образом, с помощью данных квантово-химических расчетов и фотохимических исследований показано, что облучение полученного в биспиропирана нефiltroванным светом приводит к раскрытию обоих пирановых циклов.

Этот результат, полученный в коллективе, руководимом В. И. Минкиным, является первым примером одновременного раскрытия обоих 2Н-пирановых циклов в ряду биспиропиранов.

Литература

1. Шелепин О. Е., Лукьянов Б. С. Материалы конференции. Секция естественных наук, 147. Вторая научная конференция ученых Ростовской области. Ростов н/Д, 1986.
2. Becker R. S., Michl J. J. Amer. Chem. Soc., **88**, 5931 (1966).
3. Becker R. S., Kols J. J. Phys. Chem., **49**, 2092 (1968).
4. Kols J., Becker R. S. J. Amer. Chem. Soc., **81**, 6513 (1969).
5. Lukyanov B. S., Volbushko N. V., Loukianova M. B. The 5th International Conference On Solar Energy Storage and Applied Photochemistry [SOLAR'99] and the 2nd International training workshop on on Enviromental Photochemistry <ENPHO '99>, 30 March – 4 April, Cairo, Egypt. Book of Abstracts, 55.
6. Лукьянов Б. С., Лукьянова М. Б., Волбушко Н. В. Химия гетероциклических соединений (Латвия), 1103 (2005).
7. Renson M. Bull. Soc. chim. Belg., **73**, 483 (1964).
8. Degani J., Foshi R., Vincenzi C. Gazz. Chim. Ital., **94**, 451 (1964).
9. Lukjanov B. S., Knjazschanski M. I., Rewinski J. V., Nivorozhkin L. E., Minkin V. I. Tetrahedron Letters, № 22, 2007 (1973).
10. Бараческий В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977.

11. Лукъянов Б. С., Рябухин Ю. И., Дорофеев Г. Н., Ниворожский Л. Е., Минкин В. И. Химия гетероциклических соединений (Латвия), 161 (1978).
12. Минкин В. И., Ниворожский Л. Е., Трофимова Н. С., Ревинский Ю. В., Княжеский М. И., Волбушко В. ЖОрХ, **11**, 828 (1975).
13. Захс Э. Р., Баицкая Е. В., Эфрос А. С. Химия гетероциклических соединений (Латвия), 818 (1976).
14. Симкин Б. Я., Минкин В. И., Ниворожский Л. Е. Химия гетероциклических соединений (Латвия), 1180 (1978).
15. Джапаридзе К. Г. Спирохромены. Тбилиси: Мецниереба, 1979.
16. Samat A. M., Guglielmetti R. J., Martin G. J. Org. Magn. Reson., **8**, 62 (1976).
17. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. М.: Мир, 1975. 107 с.
18. Лукъянов Б. С., Ниворожский Л. Е., Черныш Ю. Е., Минкин В. И. Химия гетероциклических соединений (Латвия), 1031 (1985).
19. Лукъянов Б. С., Иванов Н. Б., Ниворожский Л. Е., Минкин В. И. Химия гетероциклических соединений (Латвия), 851 (1990).
20. Лукъянов Б. С., Иванов Н. Б., Ниворожский Л. Е., Минкин В. И., Бородин Г. С. Химия гетероциклических соединений (Латвия), 1253 (1995).
21. Ferris F. L. Пат 3346385 (США), РЖХим, 1969, 11Н688П.
22. Оно Хасатаке, Нагата Такаки. Пат 28889 (Япония), РЖХим, 1971, 18Н726П.
23. Voswinkel H. Ber., **15(2)**, 2021 (1882).
24. Ullmann F., Brittner K. Ber., **42(2)**, 2539 (1909).
25. Vasilyuk G. T., Lukyanov B. S. The 7th International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry (SOLAR '03) Combined with 4th International Workshop on Environmental Photochemistry (Enpho '03). 23–28 February 2003, Luxor, Egypt. Book of Abstracts, 85
26. Lukyanov B. S., Ryabukhin Yu. I., Bulanov A. O., Metelitsa A. V., Alekseenko Yu. S. Book of Abstracts of The XIX International Conference on Photochemistry (ICP XX), Moscow, Russia, 2001, 350.
27. Сафоклов Б. Б., Лукъянов Б. С., Буланов А. О., Метелица А. В., Минкин В. И., Ткачев В. В., Алдошин С. М. Изв. АН. Серия хим. № 3, 431 (2002).
28. Lukyanov B. S., Metelitsa A. V., Voloshin N. A., Alexeenko Yu. S., Lukyanova M. B., Vasilyuk G. T., Maskevich S. A., Mukhanov E. L. International Journal of Photoenergy, **7**, 17 (2005).
29. Шелепин Н. Е., Лосева Н. С., Ниворожский Л. Е., Минкин В. И. ХГС, 733 (1971).
30. Баицкая Е. В., Захс Э. Р., Эфрос Л. С. ХГС, 1697 (1975).

31. Волбушко В., Лукьянов Б. С., Метелица А. В., Минкин В. И., Ниворожский А. Л. ДАН СССР, **315**, 873 (1990).
32. Лукьянов Б. С., Волбушко Н. В., Ниворожский А. Л., Хубутия А. М., Минкин В. И. А. с. СССР, № 1608191, БИ, № 43 (1990).
33. Волбушко Н. В., Лукьянов Б. С., Метелица А. В., Ниворожский А. Л., Минкин В. И. А. с. СССР, № 1608190, БИ, № 43 (1990).
34. Лукьянов Б. С., Ниворожский Л. Е., Минкин В. И. Химия гетероциклических соединений (Латвия), 1700 (1990).
35. Лукьянов Б. С., Ниворожский Л. Е., Минкин В. И. Химия гетероциклических соединений (Латвия), 176 (1993).
36. Буланов А. О., Сафоклов Б. Б., Лукьянов Б. С., Ткачев В. В., Минкин В. И., Алдошин С. М., Алексеенко Ю. С. Химия гетероциклических соединений (Латвия), 350 (2003).
37. Буланов А. О., Лукьянов Б. С., Коган В. А., Станкевич Н. В., Луков В. В. Коорд. химия, **28**, 49 (2002).
38. Алексеенко Ю. С., Буланов А. О., Саяпин Ю. А., Алексеенко А. С., Лукьянов Б. С., Сафоклов Б. Б. ХГС, 1308 (2002).
39. Буланов, Лукьянов Б. С., Коган В. А., Луков В. В. Коорд. химия, **29**, 709 (2003).
40. Алексеенко Ю. С., Лукьянов Б. С., Утенышев А. Н., Муханов Е. Л., Клецкий М. Е., Ткачев В. В., Кравченко Н. Н., Минкин В. И., Алдошин С. М. Химия гетероциклических соединений (Латвия), 919 (2006).
41. Lukyanov B. S., Alekseenko Yu .S., Mukhanov E. L., Lukyanova M. B., Metelitsa A. V., Khalanskij K. N., Tkachev V. V. Book of Abstracts of the Second International Conference Modern Trends in Physics Research [MTPR-06], 6–11 April 2006, Cairo/Luxor, Egypt, 80.
42. Bakeir E., Attia G. M., Lukyanova M., Lukyanov B., Abdel-Mottaleb M. S. A. Research Letters in Physical Chemistry, Article ID 314898 (2008).
43. Weiss V., Friesem A. A., Krongauz V. A. J. Appl. Phys., **74**, 4248 (1993).
44. Alekseenko Yu .S., Lukyanov B. S., Mukhanov E. L., Besyglyi S. O., Holanskyi K. N., Rubanova E. D. Book of Abstracts of the 8th International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry [SOLAR'05], The 5th INTERNATIONAL Workshop on Environmental Photochemistry [ENPHO'05], February 20–25, 2005, Luxor, Egypt, 56.
45. Муханов Е. Л., Алексеенко Ю. С., Лукьянов Б. С., Безуглый С. О., Ткачев В. В. Сборник тезисов докладов симпозиума «Нанафотоника», 18–22 сентября 2007 г., Черногловка, Россия, 129.

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ АКАДЕМИКА В. И. МИНКИНА ЗА 2004–2009 гг.

За 52 года (1957–2009 гг.) академик В. И. Минкин опубликовал в отечественной и зарубежной печати **1049** научных трудов. Среди них **22** монографии, **81** обзор, **880** экспериментальных статей, **66** патентов и авторских свидетельств. Список **898** публикаций 1957–2004 гг. приведен в библиографическом указателе «Минкин Владимир Исаакович», выпущенном к 70-летию академика (Изд. Ростовского университета и Южного научного центра. Ростов н/Д, 2004. 112 с.).

1. Монография

1. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Минкин В. И. Молекулярные перегруппировки циклополиенов. М.: Наука, 2008. 228 с.

2. Обзорные статьи

1. Брень В. А., Дубоносов А. Д., Минкин В. И. Фульгиды и их производные // Вестник Южн. науч. центра РАН, 2005. 1 (2). С. 58–75.
2. Брень В. А., Дубоносов А. Д., Цуканов А. В., Минкин В. И. Реакции образования комплексов краунсодержащих хемосенсоров с катионами, анионами и молекулами // Рос. хим. журн. ЖРХО им. Д. И. Менделеева. 2009. 53 (1). С. 42–54.
3. Грибанова Т. Н., Миняев Р. М., Минкин В. И. Теоретический дизайн плоских систем с гиперкоординацией р-элементов второго периода в неметаллическом окружении // Рос. хим. журн. ЖРХО им. Д. И. Менделеева, 2007. 51 (5). С. 71–86.
4. Garnovskii A. D., Sadimenko A. P., Vasilchenko I. S., Garnovskii D. A., Sennikova E. V., Minkin V. I. Hetarylazomethine Metal Complexes // Advances Heterocycl. Chem. 2009. 97. P. 291–392.

5. *Gribanova T. N., Minkin V. I., Minyaev R. M.* A Theoretical Approach to the Study and Design of Prismane Systems // *Strained Hydrocarbons* (H. Dodziuk, Ed.), Wiley-VCH. Weinheim. 2009. P. 49–59.
6. *Dubonosov A. D., Bren V. A., Minkin V. I.* The Photochemical Reactivity of the Norbornadiene-Quadricyclane System. Ch. 17, P. 17.1–17.34 in «Organic Photochemistry and Photobiology» 2nd Ed. CRC Press. Boca Raton-London, 2004.
7. *Захаров А. В., Садеков И. Д., Минкин В. И.* Синтез, реакции и строение теллуруниевых солей // *Успехи хим.*, 2006. 75 (3). С. 234–253.
8. *Lokshin V. A., Samat A., Metelitsa A. V., Minkin V. I.* Synthesis of photochromic spirooxazines // *Modern Approaches to the Synthesis of O- and N-Heterocycles*. Vol. 1. P. 187–230 (Th. Kaufman, E. Larghi Eds.). Research Signpost. Kerala. 2007.
9. *Minkin V. I.* Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds. *Chemical Reviews*, 2004, 104 (5). P. 2751–2776.
10. *Minkin V. I., Minyaev R. M.* Hypercoordinate Carbon in Polyhedral Organic Structures. *Mendeleev Commun.* 2004. P. 43–46.
11. *Minkin V. I., Sadekov I. D.* Tellurophenes // *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*. Vol. 3. Five-Membered Rings with One Heteroatom and Other Carbocyclic Derivatives. Eds. G. Jones, A. Ramsden. Ch. 3.14. 2008. P. 1007–1928.
12. *Метелица А. В., Бурлов А. С., Безуглый С. О., Бородкина И. Г., Брень В. А., Гарновский А. Д., Минкин В. И.* Люминесцирующие комплексы с лигандами, содержащими С=N связь // *Координационная химия*, 2006. 32(12). С. 894–905.
13. *Миняев Р. М., Минкин В. И.* Неклассический углерод: от теории эксперименту // *Рос. хим. журн. ЖРХО им. Д. И. Менделеева*. 2007. 51 (5). С. 56–70.
14. *Минкин В. И.* Бистабильные органические, металлоорганические и координационные соединения для молекулярной электроники спинтроники // *Изв. АН. Сер. хим.* 2008. № 4. С. 673–703.
15. *Sadekov I. D., Abakarov G. A., Minkin V. I.* Five-membered heterocycles with Vicinal Te and O Heteroatoms // *Advances Heterocycl. Chem.* 2006. 92. P. 55–82.
16. *Садеков И. Д., Минкин В. И.* Бензо(в)теллурофен, дибензо(в)теллурофен и их производные // *Хим. гетероцикл. соед.* 2004 (7). С. 974–996.
17. *Цуканов А. В., Дубоносов А. Д., Брень В. А., Минкин В. И.* Органические хемосенсоры с краун-эфирными группировками // *Химия гетероцикл. соед.*, 2008. № 8. С. 1123–1151.

3. Статьи в центральных отечественных и иностранных научных журналах

2004

1. Алдошин С. М., Берри Ф. Дж., Захаров А. В., Садеков И. Д., Сафоклов Б. Б., Ткачев В. В., Шилов Г. В., Минкин В. И. Внутримолекулярные координационные связи $O \rightarrow Te$ и $N \rightarrow Te$ в молекулах β -теллурициклогексена и их азотных аналогов // Изв. АН. Сер. хим. 2004 (1). С. 66–73.
2. Voloshin N. A., Czernyshev A. V., Metelitsa A. V., Besugliy S. O., Voloshina E. N., Sadimenko L. P., Minkin V. I. Photochromic Spiro[indoline-pyridobenzopyrans]: Fluorescent Metal-Ion sensors // Arkivoc. 2004 (XI). P. 16–24.
3. Garnovsky A. D., Uraev A. I., Minkin V. I. Metal Complexes from Aryl and Hetarylazocompounds // Arkivoc. 2004 (III). P. 29–41.
4. Гостев Ф. Е., Петрухин А. Н., Титов А. А., Надточенко В. А., Саркисов О. М., Метелица А. В., Минкин В. И. // Химическая физика. 2004. 23 (11). С. 3–15.
5. Дубоносов А. Д., Рыбалкин В. П., Воробьева Я. Ю., Брень В. А., Минкин В. И., Алдошин С. М., Ткачев В. В., Цуканов А. В. Строение и фотохромизм 2-N-(ацил-N-ариламинометил)бензо(в)тиофен-3-онов // Изв. РАН. Сер. хим. 2004 (10). С. 2151–2155.
6. Minyaev R. M., Minkin V. I., Griбанова Т. N., Starikov A. G. A Hydrocarbon Dication with Nonplanar Hexacoordinated Carbon // Mendeleev Commun. 2004 (2). P. 47–48.
7. Minyaev R. M., Minkin V. I., Griбанова Т. N. A Quantum-Chemical study of Carbon Sandwich Compounds // Mendeleev Commun. 2004 (2). С. 96–98.
8. Metelitsa A. V., Micheau J.-C., Besugly S. O., Gaeva E. B., Voloshin N. A., Voloshina E. N., Samat A., Minkin V. I. Photochromic Properties of six 5-O-alkyl-6'-CN-substituted Spiro[naphthoxazines] // Intern. J. Photoenergy. 2004. 6. P. 199–204.
9. Милов А. А., Миняев Р. М., Минкин В. И. Квантовохимическое исследование природы гипервалентной внутримолекулярной координации в квази-моноциклических моделях атранов 4А группы // Журн. орг. хим. 2004. 40 (2). С. 289–296.
10. Минкин В. И., Стариков А. Г. Энергия спиросопряжения спирогетероциклических структур // Доклады АН. 2004. 396 (2). С. 212–215.

11. Миняев Р. М., Грибанова Т. Н., Минкин В. И. Гексакоординированный углерод в борорганическом каркасе // Доклады АН. 2004. 396 (5). С. 628–632.
12. Минкин В. И., Грибанова Т. Н., Дубоносов А. Д., Брень В. А., Миняев Р. М., Шепеленко Е. Н., Цуканов А. В. Таутомерные бензо-15-краун-5-содержащие хемосенсоры для катионов металлов // Рос. хим. журн. ЖРХО им. Д. И. Менделеева. 2004. 48 (1). С. 30–37.
13. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Минкин В. И. Синтез и строение хиральных циклопентадиеновых лигандных систем с донорной боковой группой и их металлокомплексов // Рос. хим. журн. ЖРХО им. Д. И. Менделеева. 2004. 48 (1). С. 77–86.
14. Метелица А. В., Минкин В. И., Коробов М. С., Безуглый С. О., Петрухин А. Н., Гостев Ф. Е., Титов А. А., Саркисов О. М. Фотохромные о-гидроксиназо-метины и бис-хелатные комплексы металлов на их основе // Рос. хим. журн. ЖРХО им. Д. И. Менделеева. 2004. 48 (1). С. 87–92.
15. Миняев Р. М., Минкин В. И., Грибанова Т. Н., Стариков А. Г. Структура и устойчивость клозо-гексаборанов и их аналогов // Изв. АН. Сер. хим. 2004 (6). С. 1112–1120.
16. Минкин В. И., Михайлов И. Е., Душенко Г. А. Таутомерные процессы, связанные с миграциями сера- и селенцентрированных заместителей // Вестник Южного науч. центра РАН. 2004. С. 45–58.

2005

17. Bren V. A., Dubonosov A. D., Minkin V. I., Griбанова Т. N., Rybalkin V. P., Shepelenko E. N., Tsukanov A. V., Borisenko R. N. Photochromic Chemosensors // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. 431. P. 417–422.
18. Волошин Н. А., Чернышев А. В., Метелица А. В., Раскита И. М., Волошина Е. Н., Минкин В. И. Спиропираны и спирооксазины 3. Синтез фотохромного 5'-(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил-замещенного спиро[индолин-2,3'-нафто-[2,3-b]пирана] // Изв. РАН. Сер. хим. 2005 (3). С. 693–697.
19. Грибанова Т. Н., Дубоносов А. Д., Толпыгин И. Е., Рыбалкин В. П., Миняев Р. М., Брень В. А., Минкин В. И. Структура и устойчивость комплексов N,N'-ди(антрилметил)-1,2-диаминоэтана с катионами металлов ПВ группы: квантовохимическое исследование // Журн. орг. хим. 2005. 41 (8). С. 1197–1205.
20. Грибанова Т. Н., Миняев Р. М., Минкин В. И. Стабилизация плоских тетракоординированных атомов бора, углерода и кремния в бороводородных

- кластерах: квантовохимическое исследование // Журн. орг. хим. 2005. 41 (10). С. 1728–1736.
21. Gaeva E. B., Pimienta V., Metelitsa A. V., Voloshin N. A., Minkin V. I., Micheau J.-C. Solvation effects on spirooxazine to merocyanine thermal reversion kinetics in acetonitrile-water binary mixtures // J. Phys. Org. Chem. 2005. 18. P. 315–320.
 22. Dorogan I. V., Minkin V. I. Thermochemical and Spectral Properties of Perimidinespirocyclohexadienones // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. 431. P. 423–427.
 23. Mezheritsky V. V., Minkin V. I., Minyaeva L. G., Tyurin R. G., Vorobyeva E. V., Starikova Z. A. Two Approaches to a New Heterocyclic System of Pyrazolo[4,3-e][1,2,4]triazolo[1,5-c]perimidine // Arkivoc. 2005 (X). P. 9–17.
 24. Metelitsa A. V., Dorogan I. V., Lukyanov B. S., Minkin V. I., Besugliuy S. O., Micheau J.-C. Photochromic Spiro[7H]furo(3,2f)-(2H-1)benzopyran-7,2'-indolines]: Experimental and Computational Evidences for the Elusive Intermediate of the Photochromic Ring-Opening Reactions of Spiropyrans // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. 430. P. 45–52.
 25. Minyaev R. M., Gribanova T. N., Minkin V. I., Starikov A. G., Hoffmann R. Planar and Pyramidal Tetracoordinate Carbon in Organoboron Compounds // J. Org. Chem. 2005. 70 (17). P. 6693–6704.
 26. Minkin V. I., Metelitsa A. V., Dorogan I. V., Lukianov B. S., Besugliuy S. O., Micheau J.-C. Spectroscopic and Theoretical Evidence for the Elusive Intermediate of the Photoinitiated and Thermal Rearrangements of Photochromic Spiropyrans // J. Phys. Chem. A. 2005. 109. P. 9605–9616.
 27. Миняев Р. М., Грибанова Т. Н., Стариков А. Г., Гапуренко О. А., Минкин В. И. Октакоординированный углерод в бороуглеродном каркасе // Доклады АН, 2005. 404 (5). С. 632–637.
 28. Минкин В. И., Миняев Р. М., Стариков А. Г., Грибанова Т. Н. Плоский тетракоординированный углерод в звездообразных перлитио-аннуленах C_nLi_n ($n=3-6$) // Журн. орг. хим. 2005. 41 (9). С. 1316–1322.
 29. Минкин В. И., Профатилова И. А., Душенко Г. А., Бумбер А. А., Михайлов И. Е. Флуктуирующее поведение и электрохимические свойства ароилоксициклопентадиенов // Вестник Южного науч. центра РАН. 2005. 1 (3). С. 29–35.
 30. Миняев Р. М., Минкин В. И., Грибанова Т. Н., Гапуренко О. Н. Стабилизация октакоординированного углеродного центра в металлосодержащих производных ортоугольной кислоты // Изв. АН. Сер. хим. 2005 (9). С. 1929–1938.

31. Рыбалкин В. П., Воробьева Я. Ю., Бородкин Г. С., Дубоносов А. Д., Цуканов А. В., Ткачев В. В., Алдошин С. М., Брень В. А., **Минкин В. И.** Синтез и свойства фотоацилтропных (2Z)-(N-арил-N-ациламинометил)бензотиофен-(3(2H)-онов с мигрирующей хиральной группой // Изв. АН. Сер. хим. 2005 (12). С. 2690–2696.
32. Sadekov I. D., **Minkin V. I.**, Zakharov A. V., Starikov A. G., Borodkin G. S., Aldoshin S. M., Tkachev V. V., Shilov G. V., Berry F. J. Synthesis and Structure of N-Arylimines of β -Tellurocyclohexenals with the Intramolecular Coordination N \rightarrow Te Bonds // J. Organomet. Chem. 2005. 690. P. 103–116.
33. Саяпин Ю. А., Комиссаров В. Н., Кобцев С. В., **Минкин В. И.**, Старикова З. А., Антипин М. Ю. Синтез и структура поликонденсированных азотистых гетероциклов, получаемых по реакции о-хинонов с замещенными 2-метилбензимидазола // Доклады АН, 2005. 403 (1). С. 53–57.
34. Саяпин Ю. А., Комиссаров В. Н., **Минкин В. И.**, Ткачев В. В., Алдошин С. М., Шилов Г. В. Синтез и структура новых производных 2-(хинолин-2-ил)-1,3-трополона // Журн. орг. хим. 2005. 41 (10). С. 1571–1575.
35. Uraev A. I., Vasilchenko I. S., Ikorskii V. I., Shestakova T. A., m Burlov A. S., Lysenko K. A., Vlasenko V. G., Kuzmenko T. A., Divaeva L. N., Pirog I. V., Borodkin G. S., Ufland I. E., Antipin M. Yu., Ovcharenko V. I., Garnovskii A. D., **Minkin V. I.** Copper (II) dimers with ferromagnetic intra- and intermolecular exchange interactions // Mendelev Comm. 2005. P. 133–135.

2006

36. Алексеенко Ю. С., Лукьянов Б. С., Утенышев А. Н., Муханов Е. Л., Клецкий М. Е., Ткачев В. В., Кравченко Н. Н., **Минкин В. И.** Фото- и термохромные спирали 25. Новые фотохромные спиропираны на основе 2,4-дигидроксиизофталового альдегида // Хим. гет. соед., 2006 (6). С. 919–929.
37. Бурлов А. С., Цуканов А. В., Бородкин Г. С., Ревинский Ю. В., Дубоносов А. Д., Брень В. А., Гарновский А. Д., Цивадзе А. Ю., **Минкин В. И.** Комплексообразующие свойства амбидентатных бензо-15-краун-5-азо-метиновых лигандов // Журн. общ. хим. 2006. 76 (6). С. 1037–1041.
38. Баленко С. К., Рыбалкин В. П., Шепеленко Е. Н., Попова Л. Л., Макарова Н. И., Метелица А. В., Брень В. А., **Минкин В. И.** Синтез и фотохромные свойства фульгидов на основе нафтофурана и бензоиндола // Журн. орг. хим. 2006. 42 (12). С. 1869–1871.

39. Glebov E. M., Vorobyev D. Yu., Grivin V. P., Plyusnin V. F., Metelitsa A. V., Voloshin N. A., **Minkin V. I.**, Micheau J. C. Photochemistry of phenanthroline-containing spirooxazines in a low-temperature methanol matrix // *Chemical Physics*. 2006. 323. P. 490–500.
40. Грибанова Т. Н., Миняев Р. М., **Минкин В. И.** Сэндвичевые соединения элементов второго периода: квантово-химическое исследование // *Изв. АН. Сер. хим.* 2006. (11). С. 1825–1835.
41. Грибанова Т. Н., Миняев Р. М., **Минкин В. И.** Структурная устойчивость [n]призматов и [n]астеранов: квантово-химическое исследование // *Doklady Chemistry*. 2006. 411(1). P. 193–196.
42. Душенко Г. А., Михайлов И. Е., **Минкин В. И.** Флуктуирующие циклопентадиеновые соединения – эффективные переносчики функциональных групп // *Вестник ЮНЦ РАН*. 2006. 2. С. 29–36.
43. Захаров А. В., Садеков И. Д., **Минкин В. И.** Синтез перхлоратов «-ароиламино-4,5,6,7-тетрагидро-1,2-бензотеллуразолия // *Изв АН. Сер. хим.* 2006. (1). С. 174–175.
44. Kurbatov S., Tatarov A., **Minkin V.**, Coumont R., Terrier F. Ring opening and ring closure in an indolizine structure activated through S_NAr coupling with superelectrophilic 4,6-dinitrobenzofuroxan, an unusual intramolecular oxygen transfer from a N-oxide functionality // *Chem. Commun.* 2006. P. 4279–4281.
45. Лукьянов Б. С., Утенышев А. Н., Шепеленко Е. Н., Ткачев В. В., Лукьянова М. Б., Метелица А. В., Безуглый С. О., Алдошин С. М., **Минкин В. И.** Фото- и термохромные спираны 25. Новые индолиноспиропираны, содержащие конденсированный фурановый фрагмент // *Хим. гет. соед.* 2006 (7). С. 995–1005.
46. **Minkin V. I.**, Komissarov V. N., Sayapin Yu .A. Synthesis of tropolone and fused heterocycles by acid-catalyzed and photoreactions of o-quinones with quinolines and benzimidazoles // *Arkivoc*. 2006. part VII. P. 439–451.
47. Minyaev R. M., **Minkin V. I.**, Gribanova T. N., Starikov A. G. Sandwich Compounds with Central Hypercoordinate Carbon, Nitrogen and Oxygen: A Quantum Chemical Study // *Heteroatom Chemistry*. 2006. 17 (6). P. 1–10.
48. Макарова Н. И., Метелица А. В., Безуглый С. О., Саяпин Ю. А., Комиссаров В. Н., Стариков А. Г., Коробов М. С., Бородкин Г. С., Старикова З. А., Антипин М. Ю., **Минкин В. И.** Фотоизомеризация хинолин-2-ил-производных β -трополона // *Изв. АН. Сер. хим.* 2006. (3). С. 467–474.
49. Миняев Р. М., **Минкин В. И.**, Грибанова Т. Н., Стариков А. Г., Гапуренко О. А. Сверхкоординированный углерод в углеводородном каркасе $C \cdot C_{20}H_{20}^{4-}$ и $C \cdot C_{20}H_{20} \cdot Li_4$ // *Доклады АН*. 2006. 407 (5). С. 626–629.
50. **Минкин В. И.**, Алдошин С. М., Комиссаров В. Н., Дороган И. В., Саяпин Ю. А., Ткачев В. В., Стариков А. Г. Новый метод синтеза трополона

- нов: строение продуктов конденсации *o*-хинонов с 2-метилхинолинами // Изв. АН. Сер. хим. 2006. (11). С. 1956–1977.
51. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Reck G., Schulz B., Михайлова О. И., Минкин В. И. Строение и перегруппировки 3-изо(тио, селено)цианато-1,2,3-триаридциклопропенов // Журн. орг. хим. 2006. 42 (11). С. 1643–1648.
52. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Минкин В. И. Обратимые сдвиги хлора и брома по периметру пентаарилциклопентадиенового кольца // Вестник ЮНЦ РАН. 2006. 3. С. 19–24.
53. Ozeryanskii V. A., Milov A. V., Minkin V. I., Pozharskii A. F. Angew. Chem. Int. Ed. 2006. 45 (9). P. 1453–1456; Angew. Chem., 2006. 118 (9). P. 1481–1484.
54. Рыбалкин В. П., Шепеленко Е. Н., Попова Л. Л., Дубоносов А. Д., Метелица А. В., Макарова Н. И., Брень В. А., Минкин В. И. Синтез фотохромного 3,4-ди(1,2-диметилиндо-3-ил)-2,5-дигидротиофена // Журн. орг. хим. 2006. 42 (4). С. 636–638.
55. Рыбалкин В. П., Шепеленко Е. Н., Ткачев В. В., Шилов Г. В., Баленко С. К., Цуканов А. В., Попова Л. Л., Дубоносов А. Д., Алдошин С. М., Брень В. А., Минкин В. И. Синтез и фотохромные свойства 4-[2-(9-антрил)-5-метилоксазолил]фульгида // Изв. АН. Сер. хим. 2006. (1). С. 97–101.
56. Стариков А. Г., Миняев Р. М., Минкин В. И. Геометрия и электронная структура сэндвичевых комплексов лития [(OLIGOCENE)₂]_{n+1}Li_{n+1}: квантохимическое исследование // Доклады АН. 2006. 409 (2). С. 195–198.
57. Ткачев В. В., Алдошин С. М., Шилов Г. В., Саяпин Ю. А., Комиссаров В. Н., Минкин В. И. Строение побочного продукта реакции в синтезе замещенных 1,3-тропонов // Журн. орг. хим. 2006. 42 (2). С. 290–292.
58. Цуканов А. В., Дубоносов А. Д., Голянская О. М., Межеричкий В. В., Ревинский Ю. В., Брень В. А., Минкин В. И. Флуоресцентные хемосенсоры на основе нафто[1,8-*bc*]пиранов // Журн. общ. хим. 2006. 76 (3). С. 877–878.
59. Chernyshev A. V., Voloshin N. A., Rakita I. M., Metelitsa A. V., Minkin V. I. Photo- and ionochromism of 5'-(4,5-diphenyl-1,3-oxazol-2-yl) substituted spiro[indoline-naphthopyrans] // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. 184. P. 289–297.

2007

60. Aldoshin S. M., Sanina N. A., Minkin V. I., Voloshin N. A., Ikorskii V. N., Ovcharenko V. I., Smirnov V. A., Nagaeva N. K. Molecular photochromic

- ferromagnetic based on the layered polymeric tris-oxalate of Cr(III), Mn(II) and 1-[(1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline]-8-yl)methyl]pyridinium // *J. Mol. Struct.* 2007. 826. P. 69–74.
61. Алдошин С. М., Санина Н. А., Надточенко В. А., Юрьева Е. А., **Минкин В. И.**, Волошин Н. А., Икорский В. Н., Овчаренко В. И. Особенности спектральных свойств фотохромного ферромагнетика ($C_{25}H_{23}N_3O_3Cl$)CrMn(C_2O_4) $_3$ ·H $_2$ O // *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. (6). С. 1055–1061.
62. Абакаров Г. М., Вагабов М.-З., Пантин В. А., Садеков И. Д., **Минкин В. И.** Реакции иммониевой и теллурониевой солей 2-фенилбензотеллуразола // *Хим. гет. соед.* 2007 (8). С. 1268–1272.
63. Bren V. A., Dubonosov A. D., **Minkin V. I.**, Tsukanov A. V., Gribanova T. N., Shepelenko E. N., Revinsky Yu .V., Rybalkin V. P. Photochromic crown-containing molecular switches of chemosensor activity // *J. Phys. Org. Chem.* 2007. 20. P. 917.
64. Баленко С. К., Макарова Н. И., Карамов О. Г., Рыбалкин В. П., Дороган И. В., Попова Л. Л., Шепеленко Е. Н., Метелица А. В., Ткачев В. В., Алдошин С. М., Брень В. А., **Минкин В. И.** Синтез, структура и фотохромные свойства 2-метилтиено[3,2-b][1]бензотиенилфульгида // *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. (12). С. 2318–2324.
65. Garnovskii A. D., Ikorskii V. N., Uraev A. I., Vasilchenko I. S., Burlov A. S., Garnovskii D. A., Lysenko K. A., Vlasenko V. G., Shestakova T. E., Koschichenko Yu .V., Kuz'menko T. A., Divaeva L. N., Bubnov M. P., Rybalkin V. P., Korshunov O. Yu., Pirog I. V., Borodkin G. S., Bren V. A., Ufland I. E., Antipin M. Yu., **Minkin V. I.** The novel azomethine ligands for binuclear copper (II) complexes with ferro- and antiferromagnetic properties // *J. Coordination Chem.* 2007. 60 (14). P. 1493–1511.
66. Gaeva E. B., Pimienta V., Delbaere S., Metelitsa A. V., Voloshin N. A., **Minkin V. I.**, Vermeersch G., Micheau J. C. Spectral and kinetic properties of a red-blue pH-sensitive photochromic spirooxazine // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2007. 191. P. 114–121.
67. Грибанова Т. Н., Миняев Р. М., **Минкин В. И.** Квантово-химическое исследование структуры и устойчивости [n]призматов и [n]астеранов // *Журн. орг. хим.* 2007. 43 (8). С. 1152–1158.
68. Грибанова Т. Н., Миняев Р. М., **Минкин В. И.** Теоретический дизайн плоских систем с гиперкоординацией *p*-элементов второго периода в неметаллическом окружении // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева).* 2007. 51 (№ 5). С. 71–85.
69. Гарновский А. Д., Икорский В. Н., Васильченко И. С., Бурлов А. С., Ураев А. И., Гарновский Д. А., Шестакова Т. Е., Кузьменко Т. А., Ди-

- ваева Л. Н., Бородкина И. Г., Коршунов О. Ю., Лысенко К. А., Бородин Г. С., Власенко В. Г., Уфлянд И. Е., **Минкин В. И.** Направленное создание магнитоактивных металлокомплексов ароматических и гетероциклических азометинов // Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. Естеств. науки. 2007. № 4. С. 52–55.
70. Грибанова Т. Н., Миняев Р. М., **Минкин В. И.** Гиперкоординированные атомы кислорода и фтора в борорганическом каркасе // Доклады АН. 2007. 412 (1). С. 62–65.
71. Гапуренко О. А., Грибанова Т. Н., Миняев Р. М., **Минкин В. И.** Гиперкоординация элементов второго периода в эндоэдральных комплексах додекаэдра // Изв. АН. Сер. хим. 2007. (5). С. 824–830.
72. Zakharova M. I., Pimienta V., Metelitsa A. V., **Minkin V. I.**, Micheau J.-C. Analyse Cinetique et Thermodynamique de la Complexation des ions metalliques par les merocyanines des spiropyranes // J. Soc. Chim. D.I.Mendeleev. 2007. 51(6). P. 71–80.
73. Захарова М. И., Пимьента В., Метелица А. В., **Минкин В. И.**, Мишо Ж.-К. Кинетический и термодинамический анализ комплексования ионов металлов с мероцианинами фотохромных спиропиранов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2007. 51 (№ 6). С. 71–80.
74. Lysenko K. A., Borisova S. O., Burlov A. S., Vasilchenko I. S., Garnovskii A. D., **Minkin V. I.**, Antipin M. Yu. Interplay of the intramolecular N-H...N bond and π -stacking interaction in 2-(2'-tosylaminophenyl)benzimidazoles. Mendelev Comm. 2007. 17. P. 164–166.
75. Лукьянов Б. С., Утенышев А. Н., Лукьянова М. Б., Ткачев В. В., **Минкин В. И.**, Алдошин С. М. Фото- и термохромные спираны 26. Сравнительное изучение строения спиропиранов ряда бензоксазинона // Хим. гет. соед., 2007 (1). С. 103–108.
76. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Reck G., Schulz B., Zschunke A., **Минкин В. И.** Необычная структура калиевых комплексов амидинилциклопентадиенильных лигандов // Доклады АН. Сер. хим. 2007. 412 (5). С. 645–650.
77. Миняева Л. Г., Тюрин Р. В., Межеричкий В. В., Цуканов А. В., Шепеленко Е. П., Дубоносов А. Д., Брень В. А., **Минкин В. И.** Амбидентные хемосенсоры на основе бензо(н) кумарина // Журн. орг. хим. 2007. 43 (12). С. 1832–1836.
78. Миняев Р. М., **Минкин В. И.** Неклассический углерод: от теории к эксперименту // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2007. 51 (№ 5). С. 56–70.

79. Миняев Р. М., Стариков А. Г., Авакян В. Е., Минкин В. И. Гексакоординированные атомы углерода и азота в борорганических каркасах // Доклады АН. 2007. 416 (4). С. 486–492.
80. Миняев Р. М., Стариков А. Г., Авакян В. Е., Минкин В. И. Гексакоординированные атомы углерода и азота в объемных борорганических каркасных структурах // Doklady Chemistry. 416(2). С. 235–240.
81. Стариков А. Г., Гапуренко О. А., Миняев Р. М., Минкин В. И. Электронное и пространственное строение эндоздральных комплексов фуллеренов C_{60} и C_{20} с азотом // Вестник ЮНЦ РАН. 2007 (№ 3). С. 21–27.
82. Толпыгин И. Е., Рыбалкин В. П., Шепеленко Е. Н., Макарова Р. И., Метелица А. В., Ревинский Ю. В., Цуканов А. В., Дубоносов А. Д., Брень В. А., Минкин В. И. N,N'-Бис(9-антрилметил)замещенные диамины – флуоресцентные хемосенсоры по отношению к катионам переходных металлов // Журн. орг. хим. 2007. 43 (3). С. 390–394.
83. Ткачев В. В., Алдошин С. М., Шилов Г. В., Комиссаров В. Н., Саяпин Ю. А., Коробов М. С., Бородкин Г. С., Минкин В. И. Установление строения продукта окислительной димеризации 4,6-ди(*трет*-бутил)пирогаллола // Изв. АН. Сер. хим. 2007. (2). С. 267–271.
84. Ткачев В. В., Алдошин С. М., Санина Н. А., Лукьянов Б. С., Минкин В. И., Утенышев А. Н., Халанский К. Н., Алексеенко Ю. С. Фото- и термохромныек спираны 29. Новые фотохромные индолиноспиропираны, содержащие хинолиновый фрагмент // Хим. гет. соед. 2007 (5). С. 690–702.
85. Шепеленко Е. Н., Цуканов А. В., Ревинский Ю. В., Дубоносов А. Д., Брень В. А., Минкин В. И. Бензоидно-хиноидная таутомерия азометинов и их структурных аналогов. LIII. Имины 5-гидроксид- и 5-гидроксид-6-ритро-2,3-дифенилбензо[b]фуран-4-карбальдегидов // Журн. орг. хим. 2007. 43 (4). С. 561–565.
86. Shirinian V. Z., Besugliy S. O., Metelitsa A. V., Krayushkin M. M., Nikailin D. M., Minkin V. I. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2007. 189. P. 161–166.
87. Czernyshev A. V., Metelitsa A. V., Gaeva E. B., Voloshin N. A., Borodkin G. S., Minkin V. I. Photo- and Thermochromic cation sensitive spiro[indoline-pyridobenzopyrans]. J. Phys. Org. Chem. 2007. 20. P. 908–916.

2008

88. Баленко С. К., Рыбалкин В. П., Макарова Н. И., Безуглый С. О., Шепеленко Е. Н., Попова Л. Л., Ткачев В. В., Алдошин С. М., Метелица А. В.,

- Брень В. А., Минкин В. И.* Синтез, структура и фотохромные свойства N-арил-3-индолилфульгидов // Изв. АН. Сер. хим. 2008. (7). С. 1409–1416.
89. *Волошин Н. А., Чернышев А. В., Безуглый С. О., Метелица А. В., Волошина Е. Н., Минкин В. И.* Spiropyrans and spirooxazines. Сообщение 4. Синтез и спектральные свойства 6'-галогензамещенных спиро[индолин-2,2'-2H-пирано[3,2-h]хинолинов] // Изв. АН. Сер. хим. 2008. (1). С. 146–153.
90. *Волошин Н. А., Безуглый С. О., Соловьева Е. В., Метелица А. В., Минкин В. И.* Фото- и термохромные спираны 31. Фотохромные катионные спиропираны с пиридиниевым фрагментом в боковой алифатической цепи // Хим. гет. соед., 2008 (10). С. 1513–1522.
91. *Гапуренко О. А., Грибанова Т. Н., Миняев Р. М., Минкин В. И.* Октакоординация атома азота в $M_4NO_4^+$ системах ($M=Li, Na, K$) // Журн. неорг. хим. 2008. 53 (10). С. 1–9.
92. *Грибанова Т. Н., Гапуренко О. А., Стариков А. Г., Миняев Р. М., Минкин В. И.* Гиперкоординация элементов второго периода в гетероаналогах призматов и пропелланов // Доклады АН. 2008. 422 (№ 5). С. 629–633.
93. *Грибанова Т. Н., Миняев Р. М., Минкин В. И.* Неклассические системы с двумя гиперкоординированными атомами в полиэдрическом каркасе // Доклады АН (химия). 2008. 418 (№ 2). С. 198–202.
94. *Грибанова Т. Н., Милов А. А., Стариков А. Г., Гапуренко О. А., Гурашвили В. А., Миняев Р. М., Минкин В. И.* Кооперативные эффекты в полимолекулярных кластерах азота // Изв. АН. Сер. хим. 2008. (10). С. 2001–2008.
95. *Грибанова Т. Н., Миняев Р. М., Минкин В. И.* Теоретический дизайн плоских систем с гиперкоординированными р элементами второго периода в неметаллических окружениях // Изв. АН. Сер. хим. 2008. (4). С. 750–768.
96. *Dubonosov A. D., Minkin V. I., Bren V. F., Shepelenko E. N., Tsukanov A. V., Starikov A. G., Borodkin G. S.* Tautomeric crown-containing chemosensors for alkali-earth cations // Tetrahedron. 2008. 64. P. 3160–3167.
97. *Sayapin Yu. A., Komissarov V. N., Bang D. N., Dorogan I. V., Minkin V. I., Tkachev V. V., Shilov G. V., Aldoshin S. M., Charushin V. N.* Synthesis of 2-(2-quinoxalyl)- β -tropolones // Mendeleev Commun. 2008. 18. P. 180–182.
98. *Лукьянов Б. С., Утенышев А. Н., Ткачев В. В., Алдошин С. М., Минкин В. И., Лукьянова М. Б., Алексеенко Ю. С.* Фото- и термохромные спираны 30. Сравнительное изучение методом рентгеноструктурного ана-

- лиза строения спиропиранов индолинового ряда, содержащих конденсированный фура-новый фрагмент // Хим. гет. соед., 2008 (2). С. 221–228.
99. Лукьянова М. Б., Лукьянов Б. С., Ткачев В. В., Алдошин С. М., Утенышев А. Н., Безуглый С. О., Минкин В. И., Коган В. А. Фото- и термохромные спираны 31. Структура и фотохромные свойства функционализированных спиропиранов бензоксазинонового ряда // Хим. гет. соед. 2008 (12). С. 1699–1706.
100. Minkin V. I., Dubonosov F. D., Bren V. A., Tsukanov F. V. Chemosensors with crown-ether-based receptors // Arkivoc. 2008 (IV). P. 90–102.
101. Миняев Р. М., Авакян В. Е., Грибанова Т. Н., Стариков А. Г., Минкин В. И. Протяженные борорганические системы, содержащие несколько плоских тетракоординированных центров // Доклады АН (химия), 2008. 419 (№ 5). С. 631–637.
102. Михайлова О. И., Душенко Г. А., Михайлов И. Е., Миняев Р. М., Минкин В. И. Теоретическое и экспериментальное исследование строения и изомеризаций изоциано- и цианоциклополиенов // Журн. орг. хим. 2008. 44 (10). С. 1475–1487.
103. Николаева О. Г., Гаева Е. Б., Шепеленко Е. Н., Цуканов А. В., Метелица А. В., Лукьянов Б. С., Дубоносов А. Д., Брень В. А., Минкин В. И. Синтез и фотохромные свойства новых спиропиранов, содержащих бензопирановый фрагмент // Вестник Юж. науч. центра РАН. 2008. 4 (1). С. 24–27.
104. Starikov A. G., Minyaev R. M., Minkin V. I. Theoretical modeling of the square-planar to tetrahedral isomerization of bis-chelate nickel(II) complexes // Chem. Phys. Lett., 2008. 459. P. 27–32.
105. Стариков А. Г., Миняев Р. М., Минкин В. И. Квантовохимическое исследование механизма фотохромной перегруппировки бис-хелатных комплексов Ве(II) // Докл. АН (химия). 2008. 423 (4). С. 483–487.
106. Санина Н. А., Алдошин С. М., Шилов Г. В., Курганова Е. В., Юрьева Е. А., Волошин Н. А., Минкин В. И., Надточено В. А., Моргунов Р. Б. Синтез, фотохимические и магнитные свойства комплексов Cr, Mn, Fe и Co на основе оксалата 1-{(1',3',3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил}пиридиния // Изв. АН. Сер. хим. 2008 (7). С. 1424–1432.
107. Стариков А. Г., Миняев Р. М., Минкин В. И. Квантовохимическое исследование механизма фотохромной перегруппировки бис-хелатных комплексов Ве(II) // Доклады АН. Сер. хим. 2008. 423 (4). С. 483–487.
108. Толыгин И. Е., Рыбалкин В. П., Шепеленко Е. Н., Попова Л. Л., Ревинский Ю. В., Цуканов А. В., Дмитриева О. И., Дубоносов А. Д.,

- Брень В. А., Минкин В. И.* Хемосенсоры на основе N-(2-аминофенил)-N-(9-антрилметил)амин // Журн. орг. хим. 2008. 44 (4). С. 562–565.
109. *Тихомирова К. С., Борисенко Р. Н., Ветрова Е. В., Борисенко С. Н., Максименко Е. В., Борисенко Н. И., Минкин В. И.* Экстракция глицеризиновой кислоты в среде субкритической воды // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2008. 3 (3). С. 71–74.
110. *Рыбалкин В. П., Попова Л. Л., Цуканов А. В., Дубоносов А. Д., Брень В. А., Минкин В. И.* N(O)-Ацилированные 2-(N-фениламинометил)-бензо(b)-тиофен-3(2H)-оны–молекулярные переключатели с варьруемым мигрантом // Химия высоких энергий. 2008. 42 (№ 4, приложение). С. 107–110.

2009

111. *Волошин Н. А., Гаева Е. Б., Чернышев А. В., Метелица А. В., Минкин В. И.* Спиропираны и спирооксазины. Сообщение 5. Синтез фотохромных 8-(4,5-дифенил-1,3-оксаз-ол-2ил) замещенных спиро[индолин-бензопиранов] // Изв. АН. Сер. хим. 2009. (1). С. 156–161.
112. *Грибанова Т. Н., Миняев Р. М., Минкин В. И.* Сэндвичевые и полисэндвичевые производные элементов второго периода (Be, C, N) // Доклады АН (химия), 2009. 424 (№ 1). С. 1–6.
113. *Грибанова Т. Н., Зефирова Н. С., Минкин В. И.* Квантово-химическое исследование гетероаналогов [8]-циркуленов и их производных // Доклады АН. Сер. хим. 2009. 426 (№ 3). С. 332–337.
114. *Sayapin Yu .A., Komissarov V. N., Vasilevskii S. V., Bang D. N., Tkachev V. V., Shilov G. V., Aldoshin S. M., Minkin V. I.* Quinoxaline based derivatives of 2-azabicyclo[3.3.0]octa-2,7-dien-4,6-dione-N-oxide with o-phenylenediamines // Arkivoc. 2009 (IV). P. 46–56.
115. *Муханов Е. Л., Алексеенко Ю. С., Лукьянов Б. С., Минкин В. И., Безуглый С. О., Утенышев А. Н., Ткачев В. В., Алдошин С. М.* Фото- и термохромные спираны 32. Синтез и фотохромизм 3-метил-4-оксоспиро(2,3-дигидронафто[2,1-e]-1,3-оксазин-2,2'-[2H]хроменов) // Хим. гет. соед. 2009 (2). С. 273–283.
116. *Миняев Р. М., Стариков А. Г., Минкин В. И.* Новый структурный мотив для стабилизации димеров полиаценовых систем // Доклады АН. Сер. хим. 2009. 425 (№ 5). С. 638–641.
117. *Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Михайлова О. И., Минкин В. И.* Круговые миграции азотцентрированных групп в циклополиенах // Вестник ЮНЦ РАН. 2009. 5, (2). С. 17–33.

118. Starikov A. G., Minyaev R. M., Minkin V. I. Theoretical modeling of enantiomerization of tetrahedral bis-(β -diiminato) Ni(II) complexes // J. Molecular Struct: THEOCHEM. 2009. 895. P. 138–141.
119. Starikov A. G., Minyaev R. M., Minkin V. I. Theoretical modeling of the molecular and crystal structures and a square-planar to tetrahedral conformational rearrangement of *trans*-planar bis(N-methylsalicylaldiminato)nickel(II) // Mendeleev Commun. 2009. 19. P. 64–66.
120. Стариков А. Г., Миняев Р. М., Минкин В. И. Влияние лигандного окружения на механизм реакции энантиомеризации бисхелатных комплексов Be(II), Zn(II) и Cu(II) // Изв. АН. Сер. хим. 2009. (3). С. 502–510.

Патенты

1. Патент РФ 2285006 С1 от 14.06.2005. Гидробромид 9-(2-диэтиламино-этил)-2-фенилимидазо(1,2а)бензимидазола, проявляющий свойства антагониста серотониновых 5-НТ₃-рецепторов. Совместно с В. А. Анисимовой, А. А. Спасовым, М. В. Черниковым, В. И. Петровым.
2. Патент РФ 2290404 от 23.05.2005. Соли 9-замещенных 2-галогенфенилимидазо[1,2а]бензимидазолов и галогениды 1-замещенных 3-галогенфенацил-2-аминобензимидазолия, обладающие гемореологическими свойствами. Совместно с В. А. Анисимовой, И. Е. Толпыгиным, А. А. Спасовым, А. В. Степановым, Н. В. Арьковой, Л. В. Науменко, В. И. Петровым.
3. Патент РФ 2295527 от 10.01.06. Бис[2-(тозиламино)бензилиден-N-алкил(арил, гетарил)аминаты]цинка, их применение в качестве люминофоров. Совместно с А. В. Метелицей, А. С. Бурловым, С. О. Безуглым, А. Д. Гарновским, В. А. Бренем, Н. Н. Харабаевым.
4. Патент РФ 2312107 от 16.11.06. Дигидрохлорид 1-(3-пирролидинопропил)-2-(4-фторофенил)имидазо[1,2а]-бензимидазола, обладающий местно-анестезирующим действием. Совместно с В. А. Анисимовой, А. П. Галенко-Ярошевским, И. Е. Толпыгиным, А. В. Порхановой, В. В. Сергеевым, И. А. Варлашкиной, Т. Н. Футорянской, З. Ш. Тлишевой, М. Х. Пеливановой.
5. Патент РФ 2311416 от 16.11.06. Дигидрохлорид 1-(3-пирролидинопропил)-2-(4-фторофенил)имидазо[1,2а]-бензимидазола, обладающий местно-анестезирующим действием. Совместно с В. А. Анисимовой, А. П. Галенко-Ярошевским, И. Е. Толпыгиным, И. А. Варлашкиной,

- З. Ш. Тлишевой, И. А. Луговой, Т. Н. Футорянской, А. В. Усовым, А. В. Жуковым.
6. Патент РФ 2313341 от 27.12.2007. *Средство, обладающее местноанестезирующим действием*. Совместно с А. П. Галенко-Ярошевским, В. А. Анисимовой, И. Е. Толпыгиным, И. А. Варлашкиной, Т. Н. Футорянской, Е. В. Подгынных, Г. А. Алферовой.
 7. Патент РФ 2314310 от 10.01.2008. *Гидрохлорид 3-метоксикарбонил-4-(2-пиперидиноэтил)-2-этилпиразоло[1,5-А]бензимидазола, обладающий местно-анестезирующим действием*. Совместно с А. П. Галенко-Ярошевским, В. А. Анисимовой, Т. А. Кузьменко, Т. В. Кузьменко, В. В. Сергеевым, И. А. Варлашкиной, О. С. Набатовой, Т. Н. Футорянской, И. А. Луговой.
 8. Патент РФ 2314311 от 10.01.2008 от 10.01.2008. *Дигидрохлорид 1-(3-пиперидиноропил)-2-(4-фторофенил)имидазо[1,2-А]бензимидазола, обладающий местноанестезирующим действием*. Совместно с В. А. Анисимовой, А. П. Галенко-Ярошевским, И. Е. Толпыгиным, И. А. Варлашкиной, М. Х. Пеливановой, Т. Н. Футорянской, В. Р. Мвашенко, И. А. Фильчуковой, А. В. Киселевым.
 9. Патент РФ 2314312 от 10.01.2008 от 10.01.2008. *Дигидрохлорид 1-(2-диэтиламиноэтил)-2-фенилимидазо[1,2-А]бензимидазола, обладающий местноанестезирующим действием*. Совместно с В. А. Анисимовой, А. П. Галенко-Ярошевским, И. Е. Толпыгиным, А. А. Спасовым, И. А. Варлашкиной, А. В. Пискуновым, И. А. Луговой, Т. Н. Футорянской.
 10. Патент РФ 2314304 от 10.01.2008 от 10.01.2008. *3-(5-алкокси-1,2-диметил-1Н-индол-3-ил)-4-[1E)-алк-1-енил]фуран-2,5-дионы и их применение в качестве флуоресцирующих фотохромов*. Совместно с А. В. Метелицей, В. П. Рыбалкиным, П. В. Левченко, Н. И. Макаровой, В. А. Бренем.
 11. Патент РФ 2314295 от 10.01.2008. *Гетарилзамещенные 1,3-трополона, способ их получения (варианты) и фармацевтическая композиция анти-микробного действия*. Совместно с В. Н. Комиссаровым и Ю. А. Саяпиным.
 12. Патент РФ 2315748 от 27.01.08. *N,N'-бис(9-антриметил)циклогексан-1,2-диамин-флуоресцентный хемосенсор на катионы Zn^{2+}* . Совместно с И. Е. Толпыгиным, В. П. Рыбалкиным, Ю. В. Ревинским, А. Д. Дубоносным, В. А. Бренем.
 13. Патент РФ 2323726 от 10.05.08. *Композиция, проявляющая местноанестезирующую активность*. Совместно с А. П. Галенко-Ярошевским,

- И. А. Варлашкиной, Х. П. Тахчиди, Б. Э. Малюгиным, С. В. Новиковым, Г. Д. Леонтьевой, А. В. Кобелевским, А. В. Порхановой, А. В. Жуковым, И. Е. Толпыгиным, В. А. Анисимовой.
14. Патент РФ № 2338738 от 20.11.2008. *1-[2-(9-антрилметиламино)фенилиминометил]-2-нафтол – селективный флуоресцентный хемосенсор на катионы Hg^{2+}* . Совместно с И. Е. Толпыгиным, Ю. Е. Ревинским, А. Д. Дубоносовым, В. А. Бренем.
15. Патент РФ № 2339682 от 27.11.2008. *Пластичная смазка*. Совместно с Г. Г. Чигаренко, А. Г. Пономаренко, А. С. Бурловым, А. Д. Гарновским.
16. Патент РФ № 2339683 от 27.11.2008. *Пластичная смазка*. Совместно с А. Г. Пономаренко, Г. Г. Чигаренко, А. С. Бурловым, А. Д. Гарновским.

ПОКАЗАТЕЛИ ЦИТИРОВАНИЯ АКАДЕМИКА В. И. МИНКИНА

Главным индикатором эффективности научно-исследовательской деятельности научных коллективов и отдельных ученых является частота цитирования научных публикаций в реферируемых журналах.

Академик В. И. Минкин входит в число 25 наиболее цитируемых российских ученых естественно-научных специальностей (их 1061), в том числе 5 наиболее выдающихся отечественных химиков (их ~ 240).

Согласно спискам индексов цитирования российских ученых, подготовленных Институтом научно-технической информации Российской Академии наук, показатели Владимира Исааковича включают полное число цитирований с 1975 по 2009 г. и составляют **7125**, при индексе Хирша (количество работ, процитированных более 33 раз) **33**, среди них есть публикация, которую цитировали отечественные и зарубежные ученые **505** раз.

Показательно, что первая процитированная работа относится к 1957 г. и была выполнена автором в студенческие годы.

Убедительно представлены публикации В. И. Минкина в материалах цитирования, составленных Институтом научной информации США (Web of Science).

Наиболее точная статистика цитирования осуществляется Институтом научной информации США (ISI), базы данных и каталоги которого переданы в настоящее время корпорации Томсон. При наличии подписки информацию об индексах цитирования можно сканировать с сайтов корпорации на портале Web of Science-Web of Knowledge. В свободном доступе есть также информация об индексах цитирования, которую представляют поисковики Google и Scopus, а также российский сайт Scientific.ru, однако эта информация значительно менее полная.

Первый граф показывает количество ежегодно публикуемых автором и учитываемых Институтом научной информации США статей автора. Второй граф – число ссылок на статьи автора в течение каждого года. Так, например, в 2009 г. статьи с авторством В. И. Минкина цитировались 211 раз.

Ниже приведены данные по индексам цитирования академика В. И. Минкина по данным ISI Web of Knowledge [v.4.5] – Web of Science на 15 октября 2009 г. (<http://apps.isiknowledge.com/CitationReport.do?product=WOS&search>).

Web of Science® – now with Conference Proceedings

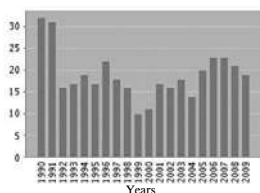
< < Back to previous list

Citation Report Author = (Minkin VI)

Timespan=All Years. Databases=SCI-EXPANDED, SSCI, A&HCI, CPCI-S, CPCI-SSH, IC, CCR-EXPANDED

This report reflects citations to source items indexed within Web of Science. Perform a Cited Reference Search to include citations to items not indexed within Web of Science

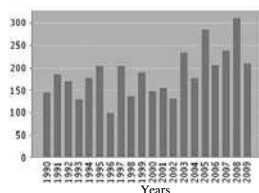
Published Items in Each Year



The latest 20 years are displayed.

[View a graph with all years.](#)

Citations in Each Year



The latest 20 years are displayed.

[View a graph with all years.](#)

Results found 871

Sum of the Times Cites [?]: 6,374

[View Citing Articles](#)

[View without self-citations](#)

Average Citations per Item [?]: 7.32

h-index [?]: 29

В целом, за последние 20 лет научные статьи В. И. Минкина (871) процитированы 6374 раз. Индекс цитирования, определяемый без учета самоцитирования и ссылок на опубликованные автором монографии, $CI = 6374$. Среднее цитирование на 1 статью – 7.32. Индекс Хирша $h = 29$, где h – количество статей, цитированных более h раз. Разброс цитирований этих 29 статей В. И. Минкина – от 29 до 334 цитирований.

Содержание

АКАДЕМИК ВЛАДИМИР ИСААКОВИЧ МИНКИН	5
ВЛАДИМИР ИСААКОВИЧ МИНКИН, КАКИМ Я ЕГО ЗНАЮ <i>(С. М. Алдошин)</i>	7
НА ПУТИ К ФОТОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫМ МАГНИТАМ: ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЙ МАГНЕТИЗМ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСАЛАТОВ <i>(С. М. Алдошин, Р. Б. Моргунов)</i>	10
1. Фотохромные магниты на основе солей спиропиранов и монометаллических оксалатов	12
2. Фотохромные магниты на основе магнитных трис(оксалат)металлов $Mn^{II}Cr^{III}$ и фотохромных спиропиранов	41
Литература	53
ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ КЕТОЕНАМИНОВ <i>(В. А. Брень, А. Д. Дубоносов, А. В. Цуканов)</i>	56
Предисловие	56
Введение	58
1. Механизмы изомеризации алкенов	59
2. Изомеризации кетонаминов гетероциклического ряда	64
3. Флуоресцентные свойства кетонаминов	68
4. Фотохромные ацилированные кетонамины	73
Литература	75
ВЛАДИМИР ИСААКОВИЧ МИНКИН В МОЕЙ ЖИЗНИ <i>(А. Д. Гарновский)</i>	78
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ АЗОМЕТИНОВ <i>(А. Д. Гарновский, А. С. Бурлов, И. С. Васильченко, Д. А. Гарновский, А. И. Ураев)</i>	82
1. Звенность металлоциклов	83
1.1. Пятичленные координационные узлы	83

1.2. Шестичленные металлоциклические структуры	85
1.3. Пяти- и шестичленные металлоциклы	88
2. Арил- и гетероанелирование	90
3. N-заместители	95
4. Нестандартные структуры	99
5. Магнитоактивные азометиновые комплексы	104
6. Люминесцентные металлохелаты оснований Шиффа	107
7. Металлоазометиновые присадки к смазочным маслам	107
Заклучение	107
Литература	108

К ЮБИЛЕЮ АКАДЕМИКА В. И. МИНКИНА

(В.А. Коган)	117
Литература	124

НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН ГОМО- И ГЕТЕРОБИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОГНОЗИРУЕМЫМ ОБМЕННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

(В. А. Коган, В. В. Луков)	126
Литература	142

МИНКИНСКИЙ ПОЧЕРК (А. Ф. Пожарский)

145

ГУМБОЛЬДТСКАЯ ОСЕНЬ

(Г. А. Душенко, И. Е. Михайлов)	150
---------------------------------------	-----

КРУГОВЫЕ МИГРАЦИИ АЗОТЦЕНТРИРОВАННЫХ ГРУПП В ЦИКЛОПОЛИЕНАХ

(Г. А. Душенко, И. Е. Михайлов)	153
1. Таутомерные миграции азотцентрированных групп в циклопропеновой системе	154
2. Сдвиги азотцентрированных мигрантов по периметру цикlopентадиенового кольца	160
2.1. Механизм ионизации-рекомбинации	160
2.2. Миграции нитро группы в системе метилтетраметоксикарбонилциклопентадиена	169

2.3. 3,3-Сигматропные сдвиги амидинильных групп в кольце цикlopentadiена	175
2.4. Гетеро-перегруппировки Коупа в пентафенилциклопентадиенилизотио- и изоселеноцианатах	176
3. Круговые перегруппировки азотцентрированных заместителей в семичленном кольце	181
3.1. Перегруппировки по механизму ионизации-рекомбинации	181
3.2. Перегруппировки посредством 3,3-сигматропных сдвигов	188
Заключение	189
Литература	190

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ** (Р. М. Миняев, Т. Н. Грибанова,

А. Г. Стариков, А. А. Милов)	193
1. Топология поверхности потенциальной энергии (ППЭ), путь реакции и молекулярная структура	194
2. Координационные соединения и спин-запрещенные реакции. Спин-кроссовер в гексакоординированных комплексах Fe(II) с азотсодержащими лигандами	205
3. Неклассические структуры органических и элементоорганических соединений	214
4. Эндоздральные комплексы с гиперкоординированными центрами	219
5. Гипервалентные взаимодействия	223
Литература	232

**ПЕРИ-ЗАМЕЩЕННЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ
И ПЕРИ-АННЕЛИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ
СОЕДИНЕНИЯ – НОВЫЕ ОБЪЕКТЫ**

ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ (В. В. Межерский)	237
Введение	237
1. Синтез <i>пери</i> -замещенных карбонильных соединений	239
2. Строение <i>пери</i> -замещенных карбонильных соединений	243

3. <i>Пери-аннелированные</i> гетероциклические системы из <i>пери-гидрокси-</i> и <i>пери-аминозамещенных</i> карбонильных соединений	245
Выводы	266
Литература	266

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СПИРОПИРАНОВ И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

(<i>А. В. Чернышев, А. В. Метелица</i>)	272
Введение	272
1. Классификация комплексов спиропиранов	274
2. Комплексы спиропиранов, не содержащих дополнительных донорных групп	274
3. Комплексы спиропиранов, содержащих дополнительные донорные группы	279
Литература	301

40 ЛЕТ ВМЕСТЕ (<i>Б. С. Лукьянов</i>)	309
Литература	334

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ АКАДЕМИКА В. И. МИНКИНА

ЗА 2004–2009 гг.	337
1. Монография	337
2. Обзорные статьи	337
3. Статьи в центральных отечественных и иностранных научных журналах	339
Патенты	351

ПОКАЗАТЕЛИ ЦИТИРОВАНИЯ АКАДЕМИКА В. И. МИНКИНА	354
---	-----

Научное издание

Составители:

**БРЕНЬ Владимир Александрович,
ГАРНОВСКИЙ Александр Дмитриевич,
ДУШЕНКО Галина Анатольевна**

**НАУЧНАЯ ШКОЛА
АКАДЕМИКА В. И. МИНКИНА**

Юбилейный выпуск

Редактор *Л. Г. Зайцева*
Корректор *Л. Г. Зайцева*
Технический редактор *Д. В. Свамицкая*
Компьютерная верстка *А. В. Страдомская*
Оформление обложки *О. В. Чурбановой*

Лицензия ЛР № 65-41 от 01.09.1999.

Подписано в печать 05.02.2010.
Формат 60×84¹/₁₆. Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 20,92. Уч.-изд. л. 30,0.
Тираж 150 экз. Заказ № 763.

Издательство Южного федерального университета.
344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Пушкинская, 160.
Тел. (863) 264-00-19.

Отпечатано в типографии ЮФУ.
344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1.



9785927530175